

068  
-506

Д. Н. С М И Р Н О В

**КАНИФОЛЬНОЕ  
МЫЛО  
ИЗ ОСМОЛА**



**ВСЕСОЮЗНОЕ КООПЕРАТИВНОЕ  
ОБЪЕДИНЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО**  
Москва 1935 Ленинград

5051



~~53~~

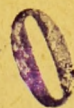
12 17

~~37~~

5051



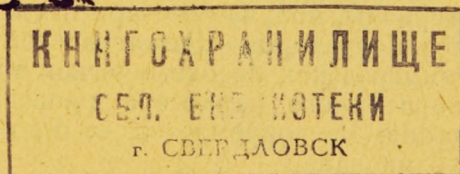
Д. Н. С М И Р Н О В



668  
С 506

КАНИФОЛЬНОЕ  
МЫЛО  
ИЗ ОСМОЛА

Опыт исследования щелочного  
способа переработки осмола



Всесоюзное кооперативное  
объединенное издательство  
Москва 1935 Ленинград



## ПРЕДИСЛОВИЕ

Переработка пневого осмола щелочным способом с целью извлечения так называемого канифольного мыла — одна из наиболее молодых и слабо изученных отраслей нашей лесохимической промышленности. Перспективы развития этой отрасли в СССР весьма широки как ввиду наличия значительных запасов неиспользуемого пневого осмола, так и потому, что канифольное мыло является одним из новых видов сырья для мыловаренной промышленности.

В этих условиях систематическое изучение производственного опыта существующих канифольно-мыльных заводов СССР и углубленная лабораторная проработка основных вопросов, возникающих в процессе производства, настоятельно необходимы не только для проектирования и строительства новых заводов, но и для улучшения работы действующих предприятий.

Предлагаемая вниманию читателей книга инж. Д. Н. Смирнова „Канифольное мыло из осмола“ представляет собою попытку дать с возможной полнотой всестороннее освещение всех тех вопросов, которые возникают при организации канифольно-мыльного производства.

В книге Д. Н. Смирнова систематизированы материалы, основанные на изучении работы существующих канифольно-мыльных заводов государственной промышленности и леспромкооперации, и материалы, полученные при исследовательских работах в канифольной лаборатории Ленинградской лесотехнической академии и в Ленинградском лесохимическом институте. Основная часть работ лабораторного характера проведена под руководством автора по заданию Всекопромлессоюза и до настоящего времени еще не была опубликована.

Организация канифольно-мыльного производства — одна из первоочередных задач лесопромысловой кооперации в деле рациональной переработки пневого осмола. Насколько значительна эта задача, видно из того, что система леспромкооперации перерабатывает, преимущественно методом сухой перегонки, до полутора миллионов складочных кубометров пневого осмола и смолья-подсочки в год.

Книга т. Смирнова окажет существенную помощь работникам канифольно-мыльного производства в деле наиболее рационального развития этой отрасли лесохимической промышленности.



## I. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

Использование сосновой смолы для получения мыла известно в нашей стране с давних времен. Начиная с 1788 г. и на протяжении всех последующих лет, мы неоднократно находим на страницах печати заметки и серьезные статьи по этому вопросу<sup>1</sup>. Однако первые предложения о непосредственном использовании для этой цели смолистой древесины встречаются в литературе только в начале двадцатого века. Ниже мы приводим краткий обзор важнейших работ о канифольном мыле из смолистой древесины.

**А. Попов**<sup>2</sup>. Для удешевления смоляного мыла, с одной стороны, и для получения химически чистой канифоли, — с другой, автор предлагает свой способ, заключающийся в следующем:

„Смолье или осмол с достаточным содержанием живицы раздробляется в виде стружек и подвергается обработке паром в закрытых и в случае надобности подогреваемых котлах. Содержащийся в отгоне скипидар отделяется, а стружка обрабатывается горячим раствором щелочи для образования мыльного клея, который после фильтрования варится обыкновенным путем на мыло. Последнее может пойти в качестве готового продукта на писчебумажные и мыловаренные заводы. Для получения чистой канифоли, мыльный клей после отстаивания и фильтрования разлагается кислотой для получения свободной смолы“.

**Проф. К. И. Ногин**<sup>3</sup> описывает один завод, работавший по этому способу в б. Симбирской губ. и выпускавший в качестве конечного продукта канифольное мыло. Под его же наблюдением были произведены опыты по проверке описанного способа в г. Таре б. Тобольской губ.

По сообщению К. И. Ногина, обработка одной загрузки стружки в 960 кг потребовала 8 часов. При этом были получены следующие выходы на 1 м<sup>3</sup> (скл.) осмола:

Скипидара	13,2 кг
Канифольного мыла с содержанием 47% канифоли	66 кг

<sup>1</sup> О мыле из сосновой смолы — „Ежен. Изв. вольн.-эк. об-ва“. Т. I, 1788 г., стр. 47—48.

Способ для употребления смолы в состав мыла. „Мануф. и горн. изв.“ 1852 г., № 40, стр. 649—650.

Варение смоляного мыла по способу Гозажа „Мануф. и горн. изв.“ 1855 г., № 49, стр. 777—779.

<sup>2</sup> Патент № 9740, выд. 31 декабря 1904 г.

<sup>3</sup> К. И. Ногин. „Канифольно-скипидарное производство“. 1932 г., стр. 161.



При переводе канифольного мыла на канифоль, получаем средний выход канифоли 31 кг на 1 м<sup>3</sup> скл. осмола. В этой работе обращает на себя внимание необычное соотношение между выходами канифоли и скипидара.

Проф. К. И. Ногин упоминает также о предложении выделить канифоль из мыла действием очищенного древесного уксуса. Однако при этом канифоль получается низкого качества, вследствие перегруженности продуктами распада лигнина и экстрактивными веществами. Для улучшения качества канифоли К. И. Ногин рекомендует брать для выщелачивания слабые растворы щелочи и вести процесс при температуре ниже 100° (здесь и в дальнейшем градусы указаны по Цельсию). При этом получается канифольное мыло с большим содержанием свободной канифоли, т. е. так называемое кислое мыло.

**Проф. Е. И. Любарский** принадлежит к числу первых пионеров, начавших разработку и исследование щелочного способа обработки осмола. Его первая работа по этому вопросу появилась в Казани в 1909 г.<sup>1</sup> За год перед тем им был предложен новый способ получения терпентинного, а также смоляного масла<sup>2</sup> из осмола. Способ этот заключается в следующем.

Измельченный осмол заливается в перегонном кубе слабым раствором поташа и кипятится с конденсацией паров в холодильнике. Операция ведется при температуре 101-102°, благодаря чему исключается возможность изомеризации пинена. Ни целлюлоза, ни лигнин, ни канифоль при этих условиях разлагаться не могут. Канифоль в присутствии поташа дает мыло, которое переходит в водный раствор. Вместе с канифолью освобождается и скипидар, который отгоняется с водяными парами при кипячении и конденсируется в холодильнике. Так как отгонка происходит в щелочной среде, то скипидар получается сразу высокого качества.

Для обработки мыльных растворов проф. Любарский предложил два варианта.

**Вариант 1.** При разложении канифольного мыла минеральными кислотами вместе с канифолью выделяются инкрусты и прочие перешедшие в раствор вещества. Поэтому выделенная таким образом канифоль представляет собой малоценный продукт темного цвета. Устранить этот недостаток, по мнению проф. Любарского, можно, если выделить канифоль из мыльного щелока угольной кислотой. При этом все красящие вещества остаются в растворе, и канифоль получается высшего качества. Операция вытеснения канифоли углекислотой должна вестись при высокой температуре под сильным давлением.

К сожалению, этот способ выделения канифоли из мыльного раствора остался экспериментально не разработанным.

---

<sup>1</sup> Е. И. Любарский. „Новый способ получения химической обработки осмола в популярном изложении. Получение из осмола терпентинного масла, а также канифольных или смольных масел“. Казань, 1909 г.

<sup>2</sup> Патент № 14343. 1908 г., 30/IX.



**Вариант 2.** Мыльный щелок выпаривается в реторте, и остаток подвергается сухой перегонке. При этом карбоновые кислоты канифоли отщепляют карбоксил и переходят в углеводороды, а карбоксил, выделяясь в виде углекислоты, соединяется со щелочным металлом, т. е. в данном случае с калием. В результате сухой перегонки получают канифольные масла, а остаток в реторте будет содержать всю щелочь, израсходованную на образование канифольного мыла. Выход масла составляет 70—80 проц. взятой канифоли.

Подробное описание своего способа проф. Любарский дает в своей книге „Живой и мертвый терпентин“, ч. II. В позднейших своих работах<sup>1</sup> Е. И. Любарский дает описание технологического процесса щелочной переработки осмола, при котором в качестве конечного продукта получается канифольное мыло, выделяемое из мыльного щелока посредством высаливания поваренной солью или содой. При этом Е. И. Любарский при выборе щелочного реагента отдает предпочтение углекислой соде, основываясь на том, что осажденное мыло, полученное с NaOH, всегда загрязнено большим количеством растворенных частей древесины.

Отгонка скипидара, по Любарскому, ведется одновременно с выщелачиванием.

Для повышения концентрации мыльных щелоков, направляемых на отсолку, Любарский рекомендует использование промывных вод с отработанного осмола для выщелачивания свежей порции осмола, а также обработку двух порций свежего осмола одним и тем же щелоком, с добавлением необходимого по расчету количества соды<sup>2</sup>.

Отсолку Любарский рекомендует производить в горячем мыльном щелоке поваренной солью или содой. При высолке содой мыло получается более светлого цвета. В последнем случае количество соды, необходимое для высолки, Любарский рекомендует прибавлять прямо в щелок на стружку. Тогда при охлаждении щелока получается самосадочное мыло очень светлого цвета. Повторным растворением и осаждением содой можно получить продукт любой степени чистоты<sup>3</sup>.

В этой же работе Любарский описывает варку на кислое мыло<sup>4</sup>. Порядок работы при этом следующий: перегонный куб №1 заливается раствором соды и нагревается до полного извлечения канифоли из древесины. Если после этого мыльный раствор содержит свободную щелочь или показывает нейтральную реакцию, то его не отправляют на выделение мыла, а перекачивают в куб № 2 со свежим осмолем и здесь кратковременно кипятят. После этого мыльный раствор, сделавшийся мутным от некоторого количества

---

<sup>1</sup> Е. И. Любарский. „О формах заводского применения щелочного способа обработки осмола“. „Журн. прикл. химии.“ 1930 г., № 4. Его же брошюра „Перспективы использования мертвого терпентина в Забайкалье“. 1928 г.

<sup>2</sup> Примерно такая схема процесса выщелачивания осуществлена на Плещеевском канифольно-мыльном заводе.

<sup>3</sup> Е. И. Любарский. „О формах заводского применения щелочного способа“, „Журн. хим. пром.“ 1930 г., № 4, стр. 254—255.

<sup>4</sup> Там же.



избыточной канифоли, идет на осаждение мыла. Затем на стружку в кубе № 2 поступает новый раствор соды, который выщелачивает остатки канифоли, после чего раствор переводится в куб № 3 со свежим зарядом стружки. Если по выпуске из этого куба раствор окажется щелочным или нейтральным, или же лишь слабо кислым, то он отправляется в куб № 1 на новый осмол и только тогда идет на высылку (куб № 1 должен быть к этому времени дважды промыт, выгружен и вновь загружен). Таким порядком процесс продолжается, давая всегда раствор с избытком канифоли<sup>1</sup>.

Кислое мыло, по Любарскому, имеет следующие преимущества:

- 1) получается продукт стойкий к окислению воздухом, а потому транспортабельный, выдерживающий долгое хранение и не требующий герметической тары;
- 2) по своей твердости продукт очень удобен в обращении;
- 3) значительно уменьшается расход соды — в среднем в  $1\frac{1}{2}$  раза, что выгодно отражается на экономике производства.

**Я. Акчурина**<sup>2</sup>. В заявке, поданной в Комитет по делам изобретений акц. об-вом по химической переработке древесины (1914 г.), имеется следующее описание способа Акчурина.

Измельченная масса древесины смолистых пород экстрагируется с раствором едкого натра или соды от 4° до 7° Боме в присутствии восстановителей, например 3 проц. раствора гидро-сульфита, солей сернистой кислоты, сернистого газа и др. Экстракция производится при температуре около 90° под давлением от 2 до 3 атмосфер с циркуляцией, осуществляемой паровым инжектором. Через 4—6 часов щелока отделяются от стружки и снова пускаются для кипячения новых количеств свежей стружки в зависимости от содержания в ней смолы. Остающуюся стружку промывают паром и горячей водой, причем пар извлекает еще некоторое количество скипидара. Промывные воды прибавляют к щелокам. Для получения канифоли из щелоков, последние или непосредственно разлагаются (в случае обработки стружки, богатой канифолью), или же канифольное мыло предварительно высаливается. Разложение щелоков происходит в закрытых котлах при температуре приблизительно 100° в присутствии количества кислоты, точно необходимого для разложения мыла в растворе. При этом лигнин почти нацело остается в растворе. Полученная из щелоков канифоль отделяется фильтрованием от водного раствора и переводится через сетчатые установки на дне в замкнутые котлы. В этих котлах канифоль в течение нескольких часов нагревается до температуры приблизительно 90°, а затем посредством пара продавливается через сетчатый фильтр и далее перерабатывается на техни-

---

<sup>1</sup> При проверке этого способа мною совместно с инж. Краснополовым, Плотниковым и Арканцевым на Плесецком заводе выяснилось, что серьезным препятствием при варке на кислое мыло, мешающим регулярному течению процесса, является преждевременное выпадение кислого мыла из раствора и оседание его на щепе.

<sup>2</sup> Патент № 27073, выд. 31 июля 1914 г., заявл. 17 дек. 1911 г.



ческую канифоль с помощью пара. Если осмол богат скипидаром то производится предварительная отгонка скипидара паром.

Акчурину же принадлежит<sup>1</sup> предложение комбинированного способа производства канифольного мыла с производством целлюлозы. При этом способе измельченная древесина обрабатывается сначала раствором едкой щелочи под давлением 3—5 атмосфер, но при температуре ниже 100°. После этого полученный раствор фильтруют для отделения смолы и затем варят обработанную древесину с профильтрованным раствором при давлении 5-6 атмосфер и соответствующей ему температуре.

**Л. П. Жеребов**<sup>2</sup>. В марте 1917 г. Л. П. Жеребову был выдан патент на способ получения канифоли из осмола.

Особенности этого нового способа состоят в следующем:

1. Процесс выщелачивания осмола ведется количествами щелочи, недостаточными для полного омыления заключающихся в осмоле смоляных кислот. В результате такой обработки получается прочная эмульсия, так называемое смоляное молоко.

2. Для выделения канифоли полученную вышеуказанным путем эмульсию подвергают действию электрического тока. При этом смоляные кислоты, выделяясь при начинающемся электролизе их щелочных солей, спаивают эмульгированные вещества смолы и заставляют их выпадать из раствора в виде плотного осадка.

3. Остающийся по отделении этого осадка раствор мыла может, после надлежащего уваривания, непосредственно поступать на мыловаренные и писчебумажные фабрики.

4. При желании получить всю смолу в виде плотного осадка поступают следующим образом. Щелочь берут в количестве, достаточном почти для полного омыления смолы. Полученный раствор смоляного мыла, без предварительного электролиза, обрабатывают углекислотой или дымовыми газами почти до полного разложения смоляного мыла и затем электризуют для выделения смолы в виде осадка, который отфильтровывается, промывается и затем сплавляется. Остающийся раствор углекислого натра поступает обратно для обработки свежего осмола.

**Ф. Т. Солодкий** в 1929 г. опубликовал работу „О содовом способе переработки соснового осмола“<sup>3</sup>.

Работа проведена в лабораторных условиях в медном перегонном кубе емкостью 32 л. Материалами служили осмол и углекислая сода. Загрузка осмола колебалась от 6 до 6,5 кг, в зависимости от степени измельчения (0,3—1,5 см). При варке велись систематические наблюдения за отгонкой скипидара, за накоплением в щелоке смолы и прочих органических веществ, а также производились определения количества свободной соды в щелоке по ходу варки. Скипидар в дальнейшем был подвергнут подробному обследованию.

<sup>1</sup> Патент № 20795. 1912 г.

<sup>2</sup> Патент № 29146, выд. 31 марта 1917 г.

<sup>3</sup> Ф. Т. „Солодкий. „О содовом способе переработки соснового осмола“.. „Журн. хим. пром“, т. II, вып. 5, 1929 г.



дованию с химической стороны. На основании собранных таким образом материалов автор пришел к следующим выводам.

1. Концентрация содового раствора при изменении ее от 2,5 до 5 проц. мало влияет на выхода продуктов. При большей концентрации выхода повышаются приблизительно на 3 проц.

2. Изменение степени дробления осмола от 0,3 см до 1 см длины вдоль волокна сказывается, во-первых, в понижении выхода продуктов: при мелком дроблении 2,5-часовой варкой достигается почти полное извлечение смол и скипидара, при крупном же после 3,5 часов варки в осмоле остается около 10 проц. их. Во-вторых, интенсивное накопление продуктов при мелком дроблении заканчивается примерно на 1 час раньше, чем при крупном.

3. Варку можно вести не дольше 3,5 часов при крупном дроблении и 2,5 часов при мелком.

4. Отгонку скипидара лучше всего вести в конце варки.

5. Концентрации соды следует применять близкие к 5 проц.

6. Осаждение мыла при охлаждении щелока имеет место, начиная с концентрации взятого в варку содового раствора от 4 до 5 проц. При варке в растворах меньшей концентрации и высаливании посредством последующего добавления соды мыло получается более темного цвета.

**Постовский и Титов**<sup>1</sup>. Авторы провели лабораторную работу по исследованию щелочного способа получения канифоли из осмола. Осмол распиливался ими на куски длиной около 10 см и раскалывался на продольные пластинки толщиной около 0,3 см. Кипячение со щелочью велось в железном перегонном кубе емкостью 30 л. В куб загружалось 3 кг осмола и заливалось 18—20 л воды. Затем прибавлялся поташ или сода в таком количестве, чтобы раствор содержал 1,5—1,6 проц. щелочи.

При варке осмола со щелочью было получено 2,96—3,73 проц. скипидара. При кипячении только с водой отгонялось 1,47 проц. скипидара.

Смолы было извлечено в процентах от веса осмола:

Через 48 часов при комнатной температуре . . .	1,44
После одночасового кипячения . . . . .	10,6
После двухчасового кипячения . . . . .	11,0
Повторная варка щепы, подвергнутой уже одно-	
часовому кипячению, со свежим щелоком дала	
еще через 2 часа . . . . .	4,4

По словам авторов, для полного извлечения канифоли необходима варка в течение 6—8 часов. Но, так как в первые часы переходит главная часть канифоли и отгоняется большая часть скипидара, то авторы считают целесообразным производить варку не более 2-3 часов.

<sup>1</sup> Постовский и Титов. „Исследование щелочного способа получения канифоли из осмола“. „Журн. хим. пром.“ № 2 1929 г.



Для выделения канифоли из раствора авторы разлагали мыло серной кислотой. Отделение от инкрустов и прочих загрязняющих примесей производилось в особом аппарате, принцип которого сводится к плавлению смоляных кислот на фильтре водяным паром. Расплавленные смоляные кислоты через фильтр стекают в расположенную ниже воронку и отводятся из аппарата. Потеря канифоли в процессе отделения—до 10 проц. Канифоль получалась марки D.

Для получения более светлых сортов авторами был испробован способ осаждения канифоли из щелоков углекислотой. При давлении в 6 атмосфер и температуре 93° авторы постоянно получали тонкую эмульсию. При пропускании углекислоты через содовый раствор канифоли без давления, на холоду ими было получено кислое мыло состава  $C_{20}H_{30}O_2$   $C_{20}H_{29}O_{2.9}$   $NaH_2O$ .

Причиной потемнения канифоли авторы считают возникновение в результате окислительной деградации канифоли так называемых „колофеновых“ кислот Аскана.

Авторы отрицают утвердившееся мнение относительно высокого содержания в канифоли, находящейся в осмоле, нерастворимых в петролейном эфире и доказывают возможность получения из осмола высококачественной канифоли при условии полного устранения всех возможностей окисления в процессе экстракции.

**Е. Титов, А. Преображенский и В. Панов**<sup>1</sup> опубликовали в 1932 г. работу „О щелочном способе обработки соснового осмола“. Авторы обследовали процессы извлечения смоляных кислот и отсолку мыла. На основании своих лабораторных опытов, они пришли к выводу, что механизм извлечения смолистых веществ из древесины растворимами щелочей заключается, главным образом, в том, что некоторые компоненты скипидара дают такие растворы с водными растворами канифольных мыл, которые интенсивно растворяют смоляные кислоты из смоляных ходов древесины, и затем уже идет процесс омыления их. На основании этого авторы предлагают вести процесс извлечения смоляных кислот без отгонки скипидара при температурах не выше 90° с применением противотока. Полученные горячие мыльные щелока поступают в отгонный куб, куда прибавляется горячий концентрированный раствор соды 6-7 проц. По отгонке скипидара мыльные щелока поступают в отстойники, в которых, по охлаждению, мыло оседает, а щелок вновь идет на процесс извлечения смоляных кислот из свежей стружки. При работе на осмоле с небольшим количеством скипидара авторы рекомендуют прибавлять к щелоку, предназначенному для извлечения смоляных кислот, скипидар или его отдельные высококипящие фракции.

Авторы рекомендуют при отсолке мыла поваренной солью прибавлять 5 проц. от веса щелока, если концентрация мыла не выше 5 проц., и 3 проц. от веса щелока, если высаливаются мыльные щелока с концентрациями выше 10 проц.

<sup>1</sup> Е. Титов, А. Преображенский и В. Панов. „О щелочном способе обработки соснового осмола“. „Журн. прикл. химии“. т. 5, вып. 8, 1932 г.



Что касается иностранной литературы, то по вопросу о канифольном мыле опубликован довольно значительный материал. Отличительной чертой иностранных работ в этой области является стремление увязать получение канифольного мыла из смолистой древесины с последующим использованием отработанной щепы на варку целлюлозы. При этом большинство авторов предусматривают последующее выделение канифоли из мыла. Из иностранных работ упомянем здесь только некоторые наиболее оригинальные.

1. Frank E. Greenwood. Способ заключается в следующем. Сосновая или другая смолистая древесина обрабатывается для нейтрализации смоляных кислот водным аммиаком; после отделения от древесины и охлаждения аммиачная жидкость экстрагируется летучими растворителями (скипидар, газолин, петролейный эфир), затем растворитель отгоняется (американский патент № 1511461 от 25/VIII 1920 г. и 14/X 1924 г.).

2. Andreas Biffar. При варке целлюлозы получается смола в виде мыла, которое выделяется при охлаждении щелоков. Скипидар отгоняется при сдвухах.

3. Benson и Bennet, а также Benson и Crites. Авторы предлагают обрабатывать смолистую древесину 5-проц. раствором аммиака при 70°. При этом в течение десяти часов удается извлечь — 94,5 проц. всей смолы. Аммиачный экстракт разлагается при нагревании до 90—100°. Аммиак улавливается и вновь идет в производство; в остатке от разложения получается канифоль. Удержанный щепой аммиак отгоняется водяным паром. (Journ. Ind. and Engin. Chem. 14, 307).

4. Plausons Forschungsinstitut. G. m. b. H. (Гамбург). Способ заключается в обработке измельченной смолистой древесины с слабыми водными растворами щелочей в молотковой мельнице. Образующаяся эмульсия отделяется от древесины и разлагается кислотами (D. R. P. 359 060 kl 22 h. 1921).

5. Aktiebolaget Cellulosa (Стокгольм). Способ для получения смолы из смолистой древесины, заключающийся в том, что измельченная древесина подвергается варке под давлением с растворами щелочей такой концентрации, чтобы вся смола могла раствориться. Особенностью этого способа является то, что в варочный щелок добавляются нейтральные соли, например, поваренная соль.

В качестве лучшего сырья для переработки по этому способу авторы рекомендуют старый пневый осмол (D. R. P. 315731, kl 22h, от 20/5 1916, выд. 8/II 1919).

6. Otto Braemer (Гамбург). Автор рекомендует для получения смоляного мыла обрабатывать смолистые части сосновой древесины растворами щелочей в присутствии окисляющих средств, например, перекиси натрия или надуглекислого натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_4$ ). Получаемое таким образом мыло обладает коричневой окраской, которую можно уничтожить отбелкой (D. R. P. 317344 kl. 23-1, от 4/III 1918).

7. Arthur Lange (Томашев, Польша). Для очистки смоляного мыла, которое получается при кипячении измельченной древесины



с содой и выделяется при охлаждении раствора, автор предлагает обрабатывать его при легком нагревании с едким натром и перекисью натрия. Надмыльный щелок упаривают с целью выделить путем кристаллизации избыток соды и затем применяют, как связующее средство, на брикетных фабриках (D. R. P. 314445 кл. 23-1, от 17/IX 1919).

## II. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ РАБОТЫ ДЕЙСТВУЮЩИХ КАНИФОЛЬНО-МЫЛЬНЫХ ЗАВОДОВ

### ПЛЕСЕЦКИЙ ЗАВОД

Первым сравнительно крупным канифольно-мыльным заводом является Плесецкий завод<sup>1</sup>, расположенный у Северной жел. дор., в 6 км от ст. Плесецкая.

С 21 октября 1926 г. завод работал по способу экстракции канифоли из осмола бензином на оборудовании, взятом с зав. б. Храповицкого (б. Владимирской губ.). В 1928 г. он был остановлен, а в 1929 г. переоборудован на канифольно-мыльный. Основанием для переоборудования послужили: 1) низкие выходы канифоли и скипидара, 2) большие потери растворителя, 3) большие тепловые потери и 4) высокая себестоимость продукции. Неудовлетворительная работа экстракционного завода, как видно из акта обследовательской комиссии, объясняется почти исключительно изношенностью заводского оборудования, дефектами его монтажа и небрежным содержанием. Переоборудование было произведено по проекту инж. Мягкова. С ноября 1930 г. начал работать канифольно-мыльный завод.

Производительность завода определялась, согласно проекту, переработкой 15 962 м<sup>3</sup> скл. осмола с выработкой канифольного мыла (50 проц.) — 1 570,6 т, скипидара парового — 196,8 т.

Для обеспечения указанной производительности завод располагает следующим оборудованием.

**1. Котельное отделение:** а) котел системы Шухова: поверхность нагрева 120 м<sup>2</sup>, рабочее давление 8 атм; б) котел „Бабкок и Вилькоккс“: поверхность нагрева 204 м, раб. давление 8 атм. Топливо для обоих котлов — дрова.

**2. Силовое отделение:** а) горизонтальная паровая машина мощностью 38 НР; б) вертикальная паровая машина мощностью 125 НР; в) локомобиль 8 НР; г) динамо 6 квт и д) динамо 75 квт.

<sup>1</sup> Материалы по Плесецкому заводу собраны мною при двух поездках в 1931 г. в результате работы целого коллектива в составе: инж. Монова К. В., инж. Краснополова П. П., инж. Плотникова Г. С., Арканцева В. Г., студентов Архангельского лесохимического техникума Александровой В. Т., Соколовой А., Соловьиной О. и Садовского В.



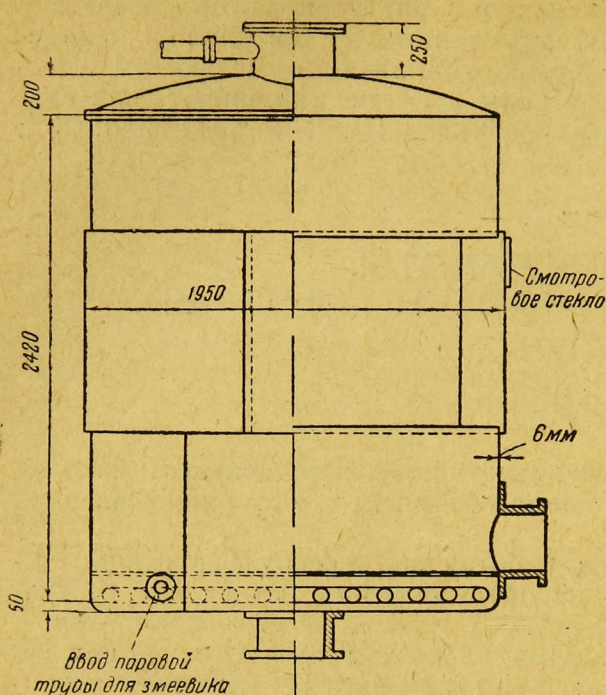


Рис. 1. Варочный куб:

**3. Измельчительная установка** состоит из двух рубильных машин системы Фойт производительностью  $7-8 \text{ м}^3$ , двух дезинтеграторов с билами, одной круглой циркульной пилы и точильного автомата для точки ножей.

**4. Транспортёры и бункер.** Щепа от каждого рубильного агрегата подается отдельно ковшевым элеватором в бункер емкостью  $36 \text{ м}^3$ . Бункер деревянный.

**5. Химический цех** оборудован шестью варочными кубами (рис. 1) геометрической емкостью  $7,8 \text{ м}^3$  каждый, шестью холодильниками при них с поверхностью охлаждения у каждого  $9 \text{ м}^2$  и тремя скипидароотделителями. Для приема сливаемых щелоков в особом приемке расположены шесть приемных железных баков, каждый емкостью  $3,8 \text{ м}^3$ . В том же приемке помещаются два сборных бака для скипидара по  $2 \text{ м}^3$ . Для очистки скипидара имеется медный перегонный куб на  $2 \text{ м}^3$  с холодильником (поверхность охлаждения —  $9 \text{ м}^2$ ) и флорентиной.

На втором этаже расположены шесть напорных баков для щелоков по  $3,71 \text{ м}^3$ , два напорных бака для воды по  $6,2 \text{ м}^3$ , бак для растворения каустика на  $4 \text{ м}^3$ , мерник для крепкой щелочи и две мешалки для отсаливания мыла по  $3,8 \text{ м}^3$ .

Отсоленный мыльный щелок из мешалок сливается в отстойники, которых установлено десять, емкостью каждый на  $3 \text{ м}^3$ . Для перекачки щелоков установлены три центробежных насоса и один паровой насос для скипидара.



## Схема технологического процесса

Осмол с заводской биржи подвозится в измельчительное отделение летом на вагонетках, зимой на санях. Мелкие куски непосредственно бросаются в лоток рубильной машины, более крупные предварительно обрабатываются на круглой пиле. В рубильных машинах осмол измельчается в щепу величиной от 10 до 30 мм (вдоль волокна). Для дополнительного измельчения щепы пропускается через дезинтегратор, а затем ковшевым элеватором поднимается в бункер. Отсюда щепы по мере надобности берется для загрузки в варочные кубы.

Загрузка производится с ленточного транспортера. На загрузку одного куба обычно идет 4,2 м<sup>3</sup> щепы. Когда щепы загружена, горловину куба залуживают и в куб заливают щелок. Каждая загрузка в кубе подвергается обработке тремя отдельными варками.

**Первая варка.** На свежую щепу заливается или щелок, полученный от варки свежей щепы (главный щелок), если имеется в виду получить конечный мыльный раствор, или щелок, полученный от второй варки (вторая вода), если хотят получить главный щелок, используемый по предыдущему на приготовление конечного мыльного щелока. Таким образом, если мы хотим после первой варки получить мыло, то заливаем в куб на свежую щепу „главный щелок“; если же нам нужно получить „главный щелок“, то на свежую щепу заливается щелок, полученный после второй варки, так называемая „вторая вода“.

Объем заливаемых щелоков обычно составляет 2,9 м<sup>3</sup>. Кроме того, на первую варку заливается еще концентрированный раствор каустика (18—25°Б) с общим содержанием NaOH 25—27 кг. После залива щелоков начинается нагрев до кипения и кипячение в продолжение 3½ час.<sup>1</sup>

При кипячении пары скипидара отгоняются вместе с водяными парами в холодильник, где и конденсируются. Охлажденный дистиллят из холодильника поступает в скипидароотделитель (флорентина), где скипидар отделяется от воды и стекает в сборники для скипидара-сырца. Через 3½ часа кипячение прекращается, щелока из куба спускают в приемные баки, а оставшаяся в кубе щепы подвергается второй варке.

**Вторая варка.** После спуска щелоков от первой варки в куб заливают промежуточные щелока, полученные после третьей варки в других кубах (по местной терминологии — „третья вода“). Объем заливаемых щелоков — обычно 2,9 м<sup>3</sup>. На вторую варку точно так же добавляется концентрированный раствор каустика с содержанием NaOH 7—5 кг. Кипячение продолжается 2 часа. При этом отгоняется еще некоторое количество скипидара. Через 2 часа кипячение прекращают, щелока из куба сливают (полученный при этом щелок на заводе называют второй водой), а оставшаяся в кубе щепы подвергается третьей варке.

<sup>1</sup> В 1933 г. время первой варки было сокращено до 2½ часов.



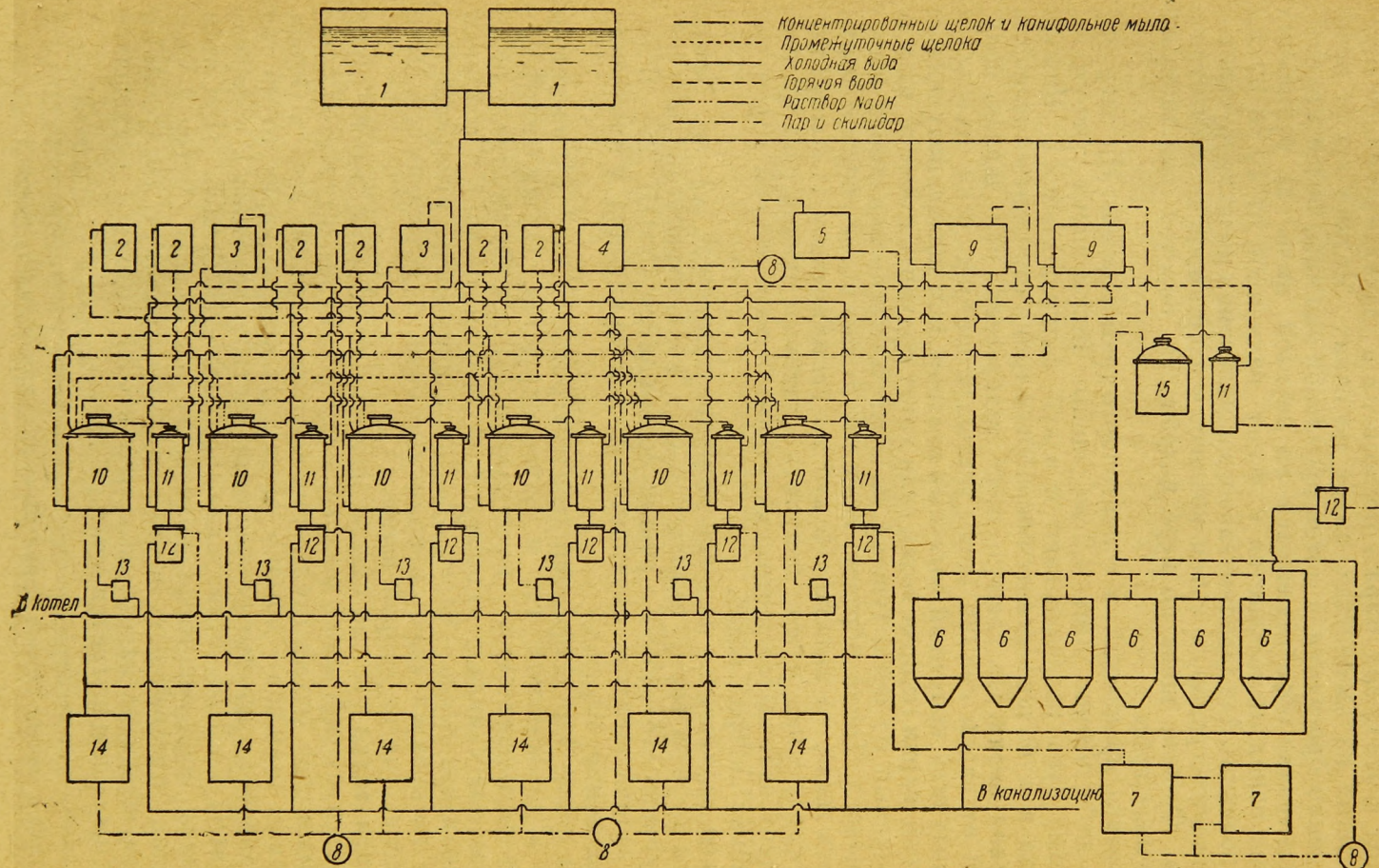


Рис. 2. Схема производства на Плесецком канифольно-мыльном заводе.

1—напорный бак для воды, 2—напорный бак для щелоков, 3—напорный бак для горячей воды, 4—бак для раствора NaOH, 5—мерник для раствора NaOH, 6—отстойник, 7—сборник для скипидара, 8—насосы, 9—мешалки, 10—варочные кубы, 11—холодильники, 12—флорентины, 13—конденсационные горшки, 14—баки для слива щелоков, 15—куб для перегонки скипидара.



**Третья варка.** Назначение третьей варки — отмыть оставшееся в щепе мыло и свободную щелочь. Поэтому в куб заливается чистая вода без прибавки каустика. Кипячение продолжается 30 минут. Полученный щелок, который на заводе называют третьей водой, спускают в приемные баки, а оставшуюся в кубе щепу выгружают.

Выгрузка производится ручным способом. Щепа выгребается с помощью скребка на длинной ручке (кошка) в деревянную вагонетку, вывозится из завода и сваливается в озеро<sup>1</sup>.

Промежуточные щелока, полученные в результате варок щелока, за исключением конечного мыльного раствора, не обладают достаточной концентрацией и идут на дальнейшую обработку с целью повышения их крепости. Для этого из приемных баков центробежными насосами они поднимаются на второй этаж в напорные баки, откуда по мере надобности заливаются в варочные кубы. Для нормального течения технологического процесса всегда должно быть достаточное наличие этих промежуточных щелоков. На заводе они носят специфические названия „вод“ и по возрастающей концентрации располагаются таким образом:

„Третья вода“ получается после третьей варки и заливается в другой куб на вторую варку.

„Вторая вода“ получается после второй варки и заливается в другой куб на первую варку.

„Главный щелок“ получается после первой варки, если на свежую щепу была залита вторая вода; заливается на свежую щепу в другой куб для получения конечного мыльного щелока.

Конечный мыльный щелок из приемных баков сразу подается насосом на второй этаж в мешалку. Здесь при постоянном помешивании к щелоку добавляется раствор  $\text{NaCl}$  или сухая соль до тех пор, пока взятая проба не покажет полноты отсолки. Тогда все содержание мешалки спускается в отстойник.

Отстаивание продолжается до тех пор, пока все мыло не осядет из раствора на дно. Процесс отстаивания продолжается от 12 до 24 часов и контролируется старшим рабочим на ощупь. Когда щелок потеряет мылкость, его сливают в канализацию, а мыло из нижней конической части отстойников спускают по лоткам в цистерну, установленную за стеной химического цеха. Здесь мыло еще некоторое время отстаивается дополнительно, а затем сливается в бочки.

### Режим варки

Время полного оборота варочного куба при описанной выше схеме процесса распределяется по отдельным операциям примерно следующим образом:

1. Загрузка . . . . .	27 мин.
2. Наливание щелоков . . . . .	30 „
3. Нагрев . . . . .	20 „

---

<sup>1</sup> В 1933 г. для отработанной щепы был установлен ленточный транспортер.



4. Кипячение . . . . .	2 ч. 30	"	} Первая варка
5. Слив щелока . . . . .	20	"	
6. Налив третьей воды . . . . .	20	"	
7. Нагрев . . . . .	8	"	} Вторая варка
8. Кипячение . . . . .	2 ч. 0	"	
9. Слив второй воды . . . . .	23	"	
10. Налив чистой воды . . . . .	5	"	} Третья варка
11. Нагрев . . . . .	10	"	
12. Кипячение . . . . .	20	"	
13. Слив . . . . .	16	"	
14. Разгрузка . . . . .	1 ч. 08	"	

Всего . . . 9 ч. 48 мин.

При этом расписании каждый куб в сутки должен сделать  $24 : 9,75 = 2,46$  оборота, а все 6 кубов за сутки сделают  $2,46 \times 6 = 15$  оборотов.

Рабочая емкость варочного куба, выраженная в  $m^3$  скл. осмола, составляет  $3,45 m^3$  (по щепе  $4,2 m^3$ ). При нормальной работе суточная производительность завода, следовательно, составляет:

$$3,45 \times 15 = 51,75 = 52 m^3 \text{ скл. осмола.}$$

В действительности из-за разных неполадок это суточное число оборотов не достигается.

Вернемся к анализу баланса времени одного оборота варочного куба.

Как выяснено было выше, время, необходимое на полный оборот варочного куба, составляет приблизительно 9 час. 48 мин. Из этого времени собственно на экстракцию затрачивается 6 час. 28 мин. (нагревы и кипячения), на загрузку и выгрузку уходит 1 час 27 мин.<sup>1</sup>; остальные 1 час 53 мин. теряются на заливы и сливы.

Обоснования для такой именно продолжительности экстракции в объяснительной записке проектировщика инж. Мягкова не приводятся. По словам работников завода<sup>2</sup>, главным мотивом при установлении продолжительности первой и второй варки было соображение о необходимости возможно полной отгонки скипидара.

Наши наблюдения на заводе за процессами варки показали, что максимальное содержание канифоли в щелоках достигается при первой варке уже через 2 ч.; затем концентрация канифоли в щелоках понижается<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> В летний период 1931 г. в результате соцсоревнования и лучшей организации труда время на загрузку и выгрузку сократилось до 1 часа, и весь оборот варочного куба занимал 9 часов.

<sup>2</sup> Со слов инж. Монова К. В.

<sup>3</sup> Падение концентрации к концу варки, очевидно, объясняется образованием кислого мыла и выпадением его на щепу. Эта сторона процесса не была нами, за недостатком времени, выяснена с достаточной полнотой. Такое падение концентрации к концу варки замечается во всех наших кривых.



Наблюдения за отгонкой скипидара показывают, что главная масса его отгоняется в самом начале варки и после 2-часового кипячения кривая скипидара асимптотически приближается к оси абсцисс). Для 2-й варки максимум концентрации щелоков по канифоли достигается через 1 ч. 30 м.

Из этих фактов можно сделать вывод, что длительность первой варки могла бы быть сокращена на 1 час 30 мин. и второй варки — на 30 мин. Это дало бы общее сокращение оборота варочного куба на 2 часа.

Для уменьшения потери неотмытого мыла и щелочи следовало бы ввести еще одну дополнительную промывку в течение 30 мин. Тогда длительность экстракции была бы 5 часов.

В лабораторных опытах Ф. Т. Солодкого для полного омыления и отгонки скипидара оказалось достаточно 3,5 часов<sup>1</sup>.

В наших опытах при обработке щепы (измельчение 75 проц. до 20 мм) в батарее в лаборатории Плесецкого завода получены следующие результаты:

	Продолжительность экстракции в часах	Остаток смолы в проц. от веса абсолютно сухой обессмол. древесины
Холодная экстракция . . . . .	6	3,64
Горячая экстракция до 80° . .	5	1,12

На основании этих работ можно с достаточной уверенностью сказать, что пятичасовой экстракции окажется вполне достаточно для полного извлечения канифоли.

## Материальный баланс

К сожалению, до последнего времени контроль производства на заводе почти отсутствовал. Поэтому для суждения о материальном балансе процесса экстракции мы были вынуждены воспользоваться теми отрывочными данными, которые нам удалось получить в порядке отдельных опытов, и не совсем точными материалами производственных отчетов. Приводим здесь материальный баланс, составленный на основании данных опытной варки на главный щелок.

Анализ свежей щепы, использованной при этой варке, дал следующие результаты:

### На 1000 кг щепы

Канифоли . . . . .	15%, или 150 кг
Скипидара . . . . .	3,5% „ 35 кг
Воды . . . . .	20% „ 200 кг
Древесины . . . . .	61,5% „ 615 кг

Всего . . . 100%, или 100 кг

<sup>1</sup> Ф. Т. Солодкий. „О содовом способе переработки соснового осмола“. „Журн. Прикл. химии“, т. II, № 5, 1929.



Таким образом канифоли в варочный куб поступило<sup>1</sup>:

В щепе . . . . .	150 кг
В залитой второй воде . . . . .	35,4 · 2,9 = 102,6 кг
В залитой третьей воде . . . . .	16,2 · 2,4 = 38,4 кг
Итого . . . . .	291,0 кг

Из варочного куба ушло канифоли<sup>2</sup>:

С полученным главным щелоком . . . . .	53,2 · 2,2 = 117 кг
„ второй водой . . . . .	47,2 · 2,2 = 103 кг
„ третьей „ . . . . .	16,2 · 2,2 = 35 кг
Остаток в отработанной <sup>3</sup> щепе в виде неомыленной канифоли и неотмытого мыла . . . . .	615,0 · 0,0586 = 36 кг
Итого . . . . .	291,0 кг

### Скипидар

Приход. В щепе . . . . .	35 кг
Расход. Выход скипидара-сырца . . . . .	27 гк
Потери в щепе и щелоках <sup>4</sup> . . . . .	8 кг

### Щелочь (Na OH)

Приход	Всего (в кг)	Связанной (в кг)	Свободной (в кг)
В виде концентрированного раствора . . . . .	32	—	32
Со второй водой . . . . .	15,22	13,6	1,62
С залитой третьей водой . . . . .	7,95	5,6	2,35
	55,17	19,2	35,97
Расход			
Уходит с главным щелоком . . . . .	16,00	14,60	1,4
Уходит со второй водой . . . . .	16,00	13,60	2,4
Уходит с третьей водой . . . . .	8,35	4,65	3,7
	40,35	32,85	7,5
Остается в щепе и теряется . . . . .	14,82		
	55,17		

<sup>1</sup> Концентр. канифоли в залитой второй воде — 35,4 г/л; объем 2,9 м<sup>3</sup>

„ „ „ третьей „ — 16 г/л; объем 2,4 м<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Концентрация полученного главного щелока — 53 г/л; объем — 2,2 м<sup>3</sup>. Концентрация полученной второй воды — 47 г/л; объем — 2,2 м<sup>3</sup>. Концентрация полученной третьей воды — 16 г/л, объем — 2,2 м<sup>3</sup>.

<sup>3</sup> Потери канифоли в отработанной щепе в виде свободного остатка и неотмытого мыла на основании анализа определены в данном опыте в 5,86 проц. от веса абсолютно сухой обессмоленной древесины.

<sup>4</sup> Скипидар теряется в отработанной щепе, в щелоках и уходит с отработанной водой из скипидароотделителя.



Для полноты проводим баланс воды и древесины.

### В о д а

Приход	В щепе . . . . .	200 кг
	В залитой второй воде . . . . .	2 900 кг
	"      третьей " . . . . .	2 400 кг
	Промывка . . . . .	2 400 кг
Итого . . . . .		7 900 кг
Расход	Уходит с полученным главным щелоком . . . . .	2 200 кг
	"      второй водой . . . . .	2 200 кг
	"      третьей " . . . . .	2 200 кг
	Отгоняется со скипидаром . . . . .	250 кг
	Остается в щепе . . . . .	1 050 кг
		7 900 кг

### Д р е в е с и н а

Приход	В щепе . . . . .	615 кг
Расход	Разрушается при варке и уходит со щелоками . . . . .	615. 0,0406 25 кг
	В отработанной щепе . . . . .	590 кг
Итого . . . . .		615 кг

Качество осмола, использованного для опытной варки, близко подходит к среднему за период работы завода с 21/XI 1930 г. по 1/V 1931 г. Вот, например, среднее из восьми анализов, произведенных в разное время: канифоли—15,36 проц., скипидара—3,00 проц., воды—20,55 проц., древесины—61,09 проц.

Осмол на бирже плохо разделан и очищен; поэтому потери при измельчении довольно велики. К тому же, вследствие недостаточного сечения воздушной трубы над дезинтегратором, часть мелкой щепы уносилась на крышу. Среднее из двух произведенных в разное время определений потерь при измельчении дало 15 проц. от веса взятого осмола.

Степень измельчения характеризуется следующей таблицей:

Таблица 1

Степень измельчения (в мм)	Старые ножи (в проц.)	Новые ножи (в проц.)	То же по данным завода «Вахтан» в 1930 г. (в проц.)
До 5	6,14	22,93	} 52
5—10	13,44	35,90	
10—15	21,50	18,60	
15—20	13,30	7,95	16
20—25	6,42	7,27	14
Свыше 25	39,20	7,35	18

Для суждения о средней концентрации промежуточных и конечных щелоков мы имеем очень мало данных по указанным уже



выше причинам. Эти определения на заводе были впервые произведены нами. Приводим здесь концентрации по канифоли трех рядов щелоков:

	I опыт (в г/л)	II опыт (в г/л)	III опыт (в г/л)
Третья вода . . . . .	16	17	26
Вторая вода . . . . .	35	39,6	47
Главный щелок . . . . .	53	54,4	96,8
Конечный мыльный щелок . . . . .	78	82	90

Как видно из этих таблиц, иногда главный щелок получается вполне достаточной концентрации для отсолки; но по установленному на заводе режиму он все-таки заливается опять на свежую щепу. При этом часто случается, что мыло к концу варки выпадает из раствора, садится на щепу и конечный мыльный щелок получается с меньшей концентрацией, чем та максимальная концентрация, которой он достиг во время варки.

Объемы заливаемых щелоков не подвержены колебаниям и твердо установлены:

Объем заливаемой второй воды . . . . .	2,9 м <sup>3</sup>
„ „ главного щелока . . . . .	2,7 м <sup>3</sup>
„ „ третьей воды . . . . .	2,4 м <sup>3</sup>
„ промывки . . . . .	2,4 м <sup>3</sup>
„ сливаемых щелоков обычно равен . . . . .	2,2 м <sup>3</sup>

Потери канифоли в варочном отделении определяются остатками смолистых веществ в отработанной щепе в виде свободной канифоли и неотмытого мыла. Среднее из 42 анализов дает для свободной канифоли 5,28 проц. от веса абсолютно сухой обессмоленной древесины. В виде неотмытого мыла теряется от 1,2 до 6 проц. от веса абсолютно сухой древесины. Необходимо отметить, что эти данные относятся к тому периоду, когда завод работал на крупной щепе. При мелком измельчении и упорядоченной промывке эти потери могут быть значительно снижены.

Как показывает материальный баланс опытной варки, коэффициент извлечения составляет

$$X = \frac{(150 - 36) \cdot 100}{150} = 76\%.$$

Следовательно, потери канифоли составляют 24 %. Выход скипидара составляет 77 %, потери — 23 %.

Расход щелочи (NaOH) на одну загрузку в среднем достигает 32 кг. Эта норма была установлена на основании практических соображений и, как показали наши наблюдения, очень близка к действительно необходимому количеству.

Древесина при варке со щелочью заметно разрушается. Если мыльный щелок обработать кислотой и проэкстрагировать



эфиром, то остаются вещества, нерастворимые в воде и в обычных органических растворителях, но хорошо растворяющиеся в щелоках. Количество этих веществ в мыле, по нашим определениям, колеблется от 1 до 3,5%. Эти вещества являются, несомненно, продуктами разрушения составных частей древесины, преимущественно лигнина, и гемицеллюлозы, обладают кислым характером и присутствуют в щелоках в виде солей. Ближе химическая природа этих веществ нами не исследована.

### Основные технико-экономические показатели по Плесецкому заводу

Показатели	На скл. 1 м <sup>3</sup> осмола	На 1 т перераб. осмола (вес 1 м <sup>3</sup> осмола = 320 кг)
Расход каустика . . . . .	10—12 кг	37,6 кг
» соли . . . . .	8,12 »	37,5 »
» дров . . . . .	0,9—1,2 м <sup>3</sup>	3,75 м <sup>3</sup>
Выход канифоли . . . . .	35 кг	109 кг
» скипидара . . . . .	7,2 кг	22,5 кг

Для улучшения цвета мыла, которое на Плесецком заводе получается темнокоричневой окраски, и для упрощения процесса щелочения, в 1933 г. канифольно-скипидарным трестом было принято решение реконструировать завод применительно к схеме технологического процесса, выработанной на Ново-Белицком заводе в результате испытания метода инж. Е. М. Курыгина.

### КАНИФОЛЬНО-МЫЛЬНЫЕ ЗАВОДЫ ЗАПАДНОСИБИРСКОГО КРАЯ<sup>1</sup>

На территории Западносибирского края существует три канифольно-мыльных завода, находящихся в ведении Запсибпромсоюза:

- 1) завод „Гарпиус“ в Бийском районе с производительностью 20 т мыла в месяц;
- 2) завод „1 Мая“ в районе Барнаула с производительностью 15 т в месяц;
- 3) завод „Красная звезда“ в том же районе с месячной производительностью 10 т мыла.

Все три завода в 1933 г. должны были переработать 10 000 м<sup>3</sup> скл. осмола. Аппаратура и схема технологического процесса на этих заводах в основном те же, что и на Плесецком заводе.

Для варки употребляют соду „моногидрат“ из сибирских озер с содержанием:

Чистой Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> . . . . . 55,6%  
Влаги и примесей . . . . . 44,4%

<sup>1</sup> По статье Л. Л. Добросердова и Я. М. Марковича „Современное состояние канифольно-мыльного производства в Западносибирском крае“ (Труды первого расширенного пленума Краевого комитета по химизации народного хозяйства Западной Сибири 15—20 марта 1932 г., Новосибирск).



Количество щелочей, употребляемое заводами на выщелачивание осмола, в пересчете на чистую  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  составляет в среднем 5,5 проц.

Сода засыпается в сухом виде только на первую варку. Продолжительность варки определяется моментом наличия во взятой пробе дистиллята скипидара и составляет 8-9 часов. Состав мыльного щелока, идущего на отсолку: воды — 76,98 проц., канифоли — 12,32 проц.

Отсолка производится сухой поваренной солью в количестве от 4 до 5 проц. от веса осмола. Анализ канифольного мыла показал содержание: воды — 43,6 проц., смолистых веществ — 37,7 проц., нерастворимый в эфире остаток — 2,1 проц.

## НОВО-БЕЛИЦКИЙ ЗАВОД

Ново-Белицкий канифольно-мыльный завод вступил в промышленную эксплуатацию в ноябре 1933 г. после реконструкции, длившейся около года. Опробовав ряд различных методов выщелачивания (поточный метод Курыгина, противоток с настаиванием, чистый противоточный метод), завод пришел к батарейному противоточному методу, как наиболее эффективному методу щелочения. В основу реконструкции был положен проект инж. Курыгина.

Как видно из объяснительной записки к проекту, основная цель, которую преследовал проектировщик, заключалась в получении светлого высококачественного канифольного мыла. Для достижения этой цели инж. Курыгин предложил разработанную им схему технологического процесса, основные положения которой сводились к следующему:

1. Осмольная щепа перед выщелачиванием подвергается процессу облагораживания, т. е. из нее удаляется пыль, мелочь, гниль, земля и пр. Благодаря этому устраняется засорение трубопроводов и конечный продукт содержит меньше посторонних примесей. Для удаления пыли в дополнение к существующему пневматическому транспортеру автор проекта предложил установить циклон, а для удаления мелочи, гнили и земляных частиц под циклоном установить центробежное сито.

2. Процесс выщелачивания ведется при температуре 60—80°; благодаря такой низкой температуре устраняется потемнение мыла и достигается экономия в расходе пара.

3. Процесс выщелачивания ведется по так называемому поточному методу, который заключается в следующем:

На свежую осмольную щепу заливается подогретый 2,3-процентный раствор  $\text{NaOH}$ ; затем, залитая раствором щелочи щепа оставляется стоять в течение 1 часа 10 мин.; при этом для поддержания температуры и улучшения циркуляции в аппарат время от времени пускают острый пар. Через 1 час 10 мин. щелок из аппарата сливают и направляют через холодильник в отстойную систему. При охлаждении в холодильнике из раствора выделяется мыло, которое затем и осаждается в отстойниках. Освобожденный



от мыла щелок из отстойников вторично заливается на ту же щепу, настаивается 1 час 10 мин., сливается через холодильник в отстойники, где освобождается от мыла, и в третий раз закачивается опять на ту же щепу.

После третьего щелочения освобожденный от мыла щелок направляется в особый бак-раскислитель, где обрабатывается слабым раствором серной кислоты. При этом из щелока выделяются все оставшиеся в нем смоляные кислоты, которые затем добавляются к мылу.

4. Употребление поваренной соли для выделения мыла инж. Курыгин отвергает. Высолка солью, по его словам, приводит к значительному потемнению мыла. Как мы видели выше, по схеме мыло выделяется из щелоков при их охлаждении за счет высаливающего действия имеющегося в растворе свободного едкого натра.

5. Отделение мыла от щелока происходит в непрерывно действующей системе отстойников.

6. Для дополнительного обезвоживания мыла после отстойников устанавливается отжимный барабан системы Курыгина.

7. Скипидар отгоняется из мыла, с которым он увлекается при высылке из раствора.

При проверке предложенной инж. Курыгиным схемы технологического процесса на Ново-Белицком заводе обнаружилась ее несостоятельность в части выщелачивания и выделения мыла.

Вследствие многочисленности отдельных операций и трудности согласования их во времени, оборот отдельного экстрактора сильно удлинялся против запроектированного, что, естественно, приводило к понижению производительности завода.

Расход каустика на единицу продукции при выщелачивании по методу Курыгина оказался значительно большим, чем при работе по другим методам, так как для выделения мыла из раствора, при охлаждении последнего, необходимо наличие в нем значительного избытка свободной щелочи. Уже во время первых опытов на Ново-Белицком заводе концентрация каустика в растворе была повышена до 3 проц. вместо запроектированных 2,3 проц. По данным лаборатории Ново-Белицкого завода, расход  $\text{NaOH}$  при работе по методу Курыгина составил 248 кг на 1 т мыла против 150 кг на 1 т мыла, расходуемых на Плесецком заводе.

Вследствие этих причин завод отказался от поточной системы выщелачивания и выделения мыла, предложенной в проекте Курыгина, и перешел на метод противотока в диффузионной батарее. При этом были сохранены предварительная очистка щепы от пыли и мелочи, низкая температура в процессе щелочения, охлаждение щелоков перед отстойниками, непрерывная система отстаивания, дополнительное обезвоживание мыла в барабане и отгонка скипидара из мыла, предусмотренные проектом инж. Курыгина.

Ниже мы приводим краткое описание принятой в настоящее время на Ново-Белицком заводе системы работы.

1. **Измельчение осмола.** Измельчительное отделение Ново-Белицкого завода оборудовано импортной барабанной рубильной машиной с принудительной подачей осмола.



Осмол с биржи к измельчительному отделению доставляется на лошадях. Перед поступлением в цех осмол взвешивается и на вагонетках подвозится к рубильной машине. Предварительного разрезания осмола пилами нет.

Барабанная рубильная машина снабжена 12 ножами, расположенными по окружности барабана. Барабан образован соединением меньших оснований двух усеченных стальных конусов. Диаметр барабана в большем основании — 1000 мм, в меньшем — 850 мм. Осмол загружается в лоток сечением  $0,5 \times 0,5$  м и длиной 2 м, с чугунными стенками. По лотку движется вперед и назад чугунная пята, приводимая в действие через шпиндель рядом передаточных шестеренок от главного вала машины. При ходе плиты назад осмол загружается, а при движении ее вперед осмол надвигается навстречу вращающемуся барабану и измельчается ножами.

Рубильная машина обслуживается электромотором в 55 квт от общей трансмиссии. Расход энергии на дробление составляет при производительности машины в  $3,2 \text{ м}^3/\text{час}$  10 квт/час. на  $1 \text{ м}^3$  осмола.

Смена затупившихся ножей на практике производится два раза в восьмичасовую рабочую смену с затратой времени около часа при каждой смене. Зимой срок работы ножей без отточки снижается до 2 часов. Степень измельчения осмола определяется выпуском ножа над телом барабана.

На Н. Белице рубильная машина работает, как правило, с установкой ножа на 3 мм.

Такого рода щепа, по данным заводской лаборатории за февраль 1934 г., характеризуется следующим составом в процентах по весу.

Таблица 2

Размеры щепы в мм	До 1,5	От 1,5 до 3	От 3 до 5	От 5 до 10	От 10 до 15	Выше 15
Процент от общего веса щепы . . . . .	23,26	14,32	8,00	4,82	4,94	40,95

Таким образом щепа размером до 15 мм составляет 55,34 проц., а щепы размером свыше 15 мм — 40,95 проц.

Этот состав щепы не является постоянным<sup>1</sup>. Наибольшие колебания наблюдаются в количестве щепы размером до 1,5 мм (от 6,9 до 43 весов. проц.) и размером свыше 15 мм (от 26,4 до 61,5 весов. проц.).

Получаемая при дроблении осмола щепы и пыль подаются пневматически по наклонной трубе длиной 18 м, диаметром 400 мм в здание химического цеха на высоту 12,5 м.

<sup>1</sup> См. журн. „Лесохим. пром“. 1932 г., № 1—2, стр. 16.



Вопрос о потерях скипидара при пневматической транспортировке щепы пока с достаточной полнотой не обследован. У работников завода существует мнение, что эти потери практически оказываются незаметными. С другой стороны, отдельные определения, произведенные сотрудниками ЦНИЛХИ, указывают на значительность потерь скипидара при пневматической транспортировке щепы (например, содержание скипидара в щепе у рубильной машины — 4,43 проц., а в бункере — 3,41 проц.). Отсутствие надежной проработки этого вопроса заставляет осторожно относиться к пневматической подаче щепы, тем более на значительные расстояния.

Пневматический транспорт обслуживается эксгаустером, имеющим диск диаметром 760 мм с 10 лопатками.

Диск имеет 1200 об./мин. Потребная для вращения эксгаустера мощность — 5 — 7 л. с.

**2. Облагораживание щепы.** Щепа из трубы пневматического транспортера поступает в циклон, установленный в кровле здания химического цеха. Входя в циклон, струя воздуха теряет скорость, и щепа падает вниз. Для выхода воздуха в верхней части циклона имеется особый отвод. По нему вместе с воздухом уносится легкая пыль органического происхождения. Щепа, вылетающая из нижней части циклона, попадает на расположенное под ним центробежное сито, состоящее из диска диаметром 1200 мм, обтянутого сеткой с ячейками 4 мм. Сито вращается со скоростью 75 об./мин. от моторов 1,3 квт. Тяжелые мелкие примеси проваливаются сквозь ячейки сита, а облагороженная щепа центробежной силой разбрасывается по сторонам бункера, ближе к загрузочным воронкам экстракторов.

Просачивающиеся сквозь ячейки сита примеси по трубе самоотекм ссыпаются вниз и расходуются на посыпку пола в первом этаже. Опыты показывают, что отходы из-под сита составляют от 2 до 4 проц. от веса осмола на бирже. Потери в циклоне на заводе принимают равными 3 проц. от веса осмола.

Очистка щепы от пыли несомненно улучшает качество выпускаемого заводом мыла, а также предохраняет от засорения коммуникацию.

**3. Работа диффузионной батареи.** Под бункером, расположенным на третьем этаже здания химцеха, находится экстракционная батарея, состоящая из 8 диффузоров (рис. 3). Все восемь аппаратов железные, расположены симметрично в два ряда и соединены последовательно друг с другом.

Полезная емкость каждого диффузора — 2,0 м<sup>3</sup>, средняя загрузка щепы — 500 кг. В нижней части диффузора имеется ложное дно, состоящее из двух дырчатых железных полукругов толщиной 8-9 мм.

На ложном дне расстилают мешковину, чтобы обезопасить трубопроводы от засорения мелкой щепой. Щепа загружается в диффузоры непосредственно из бункера, для чего над каждым аппаратом в днище бункера устроены люки. Выгрузка отработанной щепы производится через боковой люк вручную. Из диффузоров



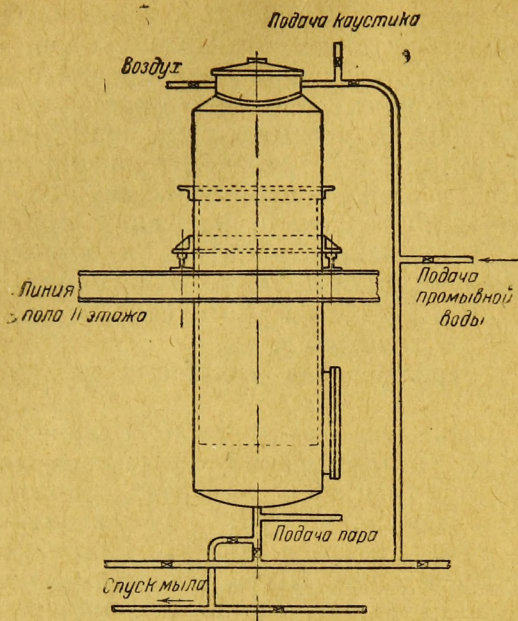


Рис. 3. Эскиз диффузора.

щепы сваливается на тачки и вывозится за пределы химкорпуса. Загрузка одного диффузора занимает 15—20 мин., а разгрузка его — от 30 до 40 мин.

Весь оборот диффузора занимает в настоящее время 7 час. 04 мин. при чередовании отдельных операций через каждые 53 мин.

На заводе проводятся 2 щелочения и 4 промывки, причем 6 диффузоров стоят на щелочении и промывках, а 2—на загрузке и выгрузке.

Ход работы батареи следующий.

Перед спуском мыльного щелока в хвостовой диффузор через вентиль подается насосом промывная вода из подогревателя. Под действием давления, создаваемого насосом, в батарее происходит передвижка растворов в направлении от хвостового диффузора, куда закачивается промывная вода, к головному со свежей щепой (рис. 4). Таким образом в батарее устанавливается ток растворов, и из головного диффузора вытекает готовый мыльный щелок.

Далее включается в общую систему диффузор, вновь загруженный свежей щепой. Посредством подачи нового объема промывной воды в хвостовой диффузор щелок второго щелочения передвигается на свежую щепу на первое щелочение, а в бывший головной диффузор поступает первая промывная вода на второе щелочение. Одновременно с поступлением промывной воды в этот диффузор туда подается из бака-дозатора раствор каустической соды с таким расчетом, чтобы в диффузоре оказалось 19 кг каустической соды.



По заполнении диффузоров подача промывной воды прекращается, хвостовой диффузор выключается из общей системы, и в нем начинается разгрузка. В остальных диффузорах происходит настаивание.

Оставшийся в диффузоре, поступающем под разгрузку, щелок сливается в бак-подогреватель. Сюда же сливается вода из холодильников. По мере надобности отсюда промывная вода насосом через решофер закачивается в батарею. Температура поступающей в батарею воды поддерживается около  $100^{\circ}$ . Проходя через батарею, вода теряет часть тепла и выходит из батареи в виде мыльного щелока с температурой  $60-70^{\circ}$ . В самой батарее нет никаких нагревательных устройств. В случае необходимости подогрев растворов производится пуском острого пара в диффузоры через нижний штуцер.

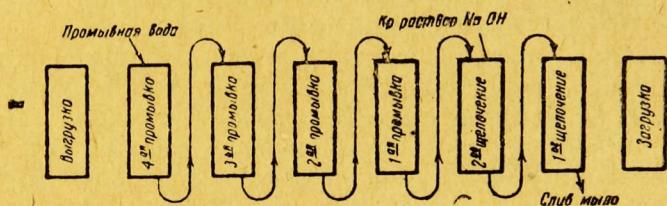


Рис. 4. Голозной диффузор.

На заполнение одного диффузора со свежей щепой расходуется 1400 л растворов. Объем сливаемого мыльного щелока обычно составляет 850 л. Следовательно, при каждой смене диффузоров в батарею необходимо заливать  $1400 + 850 = 2250$  л воды из бака-подогревателя. Так как в диффузор, находящийся на втором щелочении, добавляется 18 кг каустической соды, то эта концентрация активной щелочи в нем составляет

$$\frac{18 \cdot 100}{1400} = \approx 1,13\%.$$

**4. Отсолка мыла.** Каждый час батарея диффузоров дает 850 л мыльного щелока, поступающего на отсолку. Отсолка мыла из мыльного щелока производится сухой поваренной солью, количество которой дается с таким расчетом, чтобы концентрация ее по растворении в щелоке была 3 проц. Горячий мыльный щелок по выходе из сливной магистрали попадает в отсаливатель. В верхней части бака-отсолника установлено сито, на которое насыпается определенное для слива количество поваренной соли. На это же сито льется из сливной трубы горячий мыльный щелок. Происходит растворение соли, но часть ее уносится щелоком нерастворенной в виде мелких кристалликов, проходящих сквозь сито.

Обогащенный поваренной солью щелок самотеком из отсаливателя поступает на фильтр, а затем в змеевиковый холодильник. Фильтр представляет собой железную прямоугольную коробку, раз-



деленную на три камеры двумя сетчатыми с чугунными ободами рамами, обтянутыми мелкой сеткой.

Нефильтрованный раствор входит в среднюю камеру и, просачиваясь через фильтрующую поверхность рам, выходит из двух крайних камер по двум, соединяющимся в одну, трубкам. Через каждые 10 дней фильтр очищают через люк в дне средней камеры.

Чистый мыльный щелок с температурой 60—65° поступает в холодильник. Охладившись в холодильнике до 20—25°, щелок с выделившимися из него частичками мыла уходит в отстойную систему.

**5. Отстаивание.** Для отстаивания мыла на заводе установлено 12 отстойников, разделенных на две секции по 6 отстойников в каждой. Секции работают поочередно. Из холодильника мыльный щелок самотеком проходит по отстойникам, соединенным между собою в каждой секции последовательно переливными трубами. Нижняя часть отстойников коническая, и в конусах собирается мыло. Надмыльный щелок собирается в особом сборнике, из которого насосом закачивается в напорный бак для надмыльных щелоков, установленный на втором этаже химического цеха. В первой отстойной системе оседает главная масса мыла, примерно 90 проц., но часть мыла в виде мельчайших взвешенных частиц и пены остается еще в надмыльном щелоке. Поэтому, когда выяснилось, что в первой отстойной системе мыло не успевает полностью осесть, были установлены еще четыре больших отстойника, так называемые „генцы“, которые образуют дополнительную отстойную систему. В „генцы“, соединенные между собой последовательно переточными трубами, поступает надмыльный щелок из первой отстойной системы; он закачивается в сборный бак, установленный, как указано выше, на втором этаже химического цеха. Для лучшего улавливания всплывающих наверх частиц мыла, в „генцах“ установлены вертикальные перегородки. Из „генцов“ надмыльный щелок сливается в канализацию. Содержание в нем смолистых веществ в среднем колеблется около 1 проц. Отстоявшееся мыло, как в „генцах“, так и в первой отстойной системе, спускается по деревянным пропаклеванным желобам в коробку ковшевого элеватора.

**6. Обезвоживание мыла.** Мыло, поступающее по желобу из отстойников и „генцов“, содержит от 60 до 70 проц. влаги и передается ковшевым элеватором для дополнительного обезвоживания в отжимный барабан. Этот барабан представляет собой усеченный конус, склепанный из железных листов толщиной 4 мм, с следующими размерами: длина—3000 мм,  $d_1$ —500 мм,  $d_2$ —380 мм. Внутри барабана пропущен вал  $d=70$  мм, длиной 3,73 м. На валу насажены две крестовины, укрепленные лапами на внутренней поверхности барабана. На окружности барабана по спирали пробит ряд отверстий по 6 мм, образующих винтовую полосу шириною 100 мм. Внутри барабан обтянут медной сеткой, применяемой на бумажных машинах.

Барабан вращается со скоростью 7-8 об./мин. Производительность его при такой скорости—6 т мыла в сутки.



С ковшевого элеватора мыло поступает на барабан со стороны меньшего основания и, при медленном вращении барабана, проходит по нему непрерывной струей. Щелок при этом отделяется от мыла и стекает сквозь сетку и дыры в кожухе барабана в приемную ванну.

Обезвоженное мыло вытекает из широкой части барабана и по лотку сползает в монтежу. Содержание влаги в мыле после барабана составляет в среднем 43-44 проц.

Отжатое мыло, поступившее в монтежу, разогревается глухим паром и пережимается паром при давлении 1,5—2 атмосферы по предварительно прогретым трубам в скипидароотгонный куб.

**7. Отгонка скипидара от мыла.** Скипидароотгонный куб имеет яйцевидную форму и представляет собою копию испарителей, имеющих на заводе „Вахтан“. Внутри он снабжен змеевиком глухого пара с поверхностью нагрева 4,45 м² и барбстером для острого пара. Куб наполняют только на 1/3 его объема. Обычный вес загрузки составляет 1000—1100 кг.

Вначале отгонка скипидара ведется только одним глухим паром. Спустя 2-3 часа, в куб пускают острый пар. Чем больше влаги было в мыле, тем дольше продолжают нагрев одним глухим паром во избежание сильного вспенивания. Нормально скипидар отгоняется от одной загрузки в течение 6-7 часов.

На отгонку 1 кг скипидара расходуется 5—5,5 кг глухого пара и 2 кг острого пара. По окончании отгонки скипидара мыло в кубе просушивают и разливают в бочки прямо из куба. Скипидар из флорентины сливают в приемный бак, откуда без дальнейшей обработки его разливают по бочкам.

Качество товарного мыла характеризуется следующими данными заводской лаборатории:

Влага . . . . .	35,54%
Смолистые . . . . .	52,9 %
Неомыленные . . . . .	10,78%

Основные технико-экономические показатели

	На 1 м³ скл. осмола	На 1 т перераб. осмола (вес 1 м³ осмола —270 кг)
Расход каустика . . . . .	15,57 кг	57,6 кг
» соли . . . . .	12 »	45,0 »
Выход канифоли . . . . .	27,8 »	103 »
» скипидара . . . . .	6,04 »	22,3 »

На рис. 5 дана схема производственного процесса Ново-Белицкого канифольно-мыльного завода.

## ДОЛГОПОЛЯНСКИЙ ЗАВОД

Долгополянскй канифольно-мыльный завод (Горьковский край) вступил в эксплуатацию в начале 1934 г. Его проектная мощность составляет 18 000 м³ скл. осмола в год.



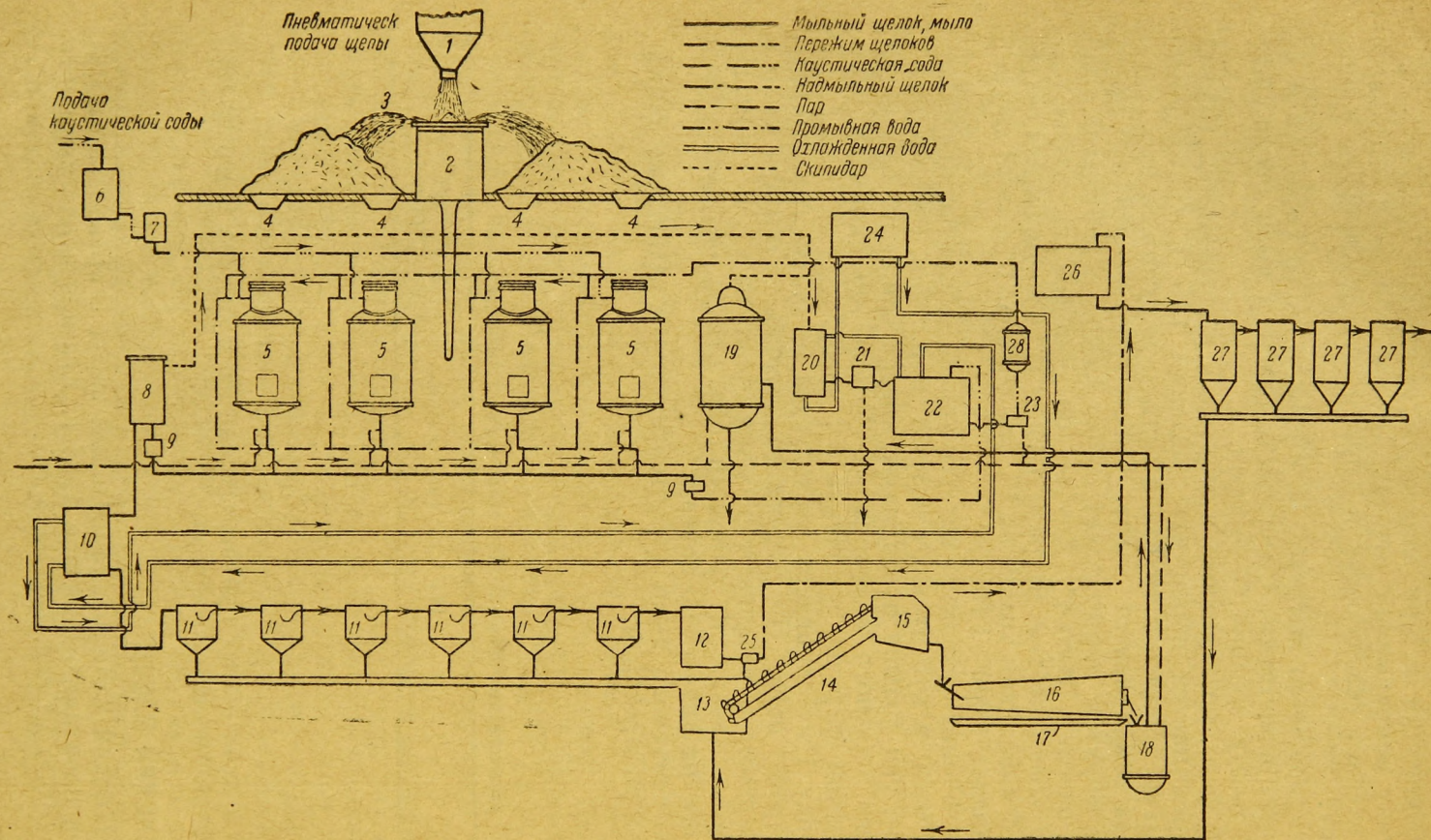


Рис. 5. Схема производственного процесса Ново-Белицкого канифольно-мыльного завода.

1 — циклон, 2 — центробежное сито, 3 — сыпучая пыль, 4 — загрузочная воронка, 5 — диффузоры, 6 — бак для каустической соды, 7 — дозатор, 8 — соляной напорный бак, 9 — фильтр, 10 — холодильник для мыльного щелока, 11 — отстойники, 12 — сборник для надмыльного щелока, 13 — коробка ковшевого элеватора, 14 — ковшевой элеватор, 15 — бункер для мыла, 16 — отжимный барабан, 17 — корыто для сбора отжатого щелока, 18 — монжу, 19 — уваритель, 20 — холодильник, 21 — флорентина, 22 — сборник-подогреватель прсмывной воды, 23 — насос, 24 — напорный бак, 25 — насос, 26 — напорный бак для надмыльного щелока, 27 — аппараты Генца, 28 — решефер.



В измельчительном отделении завода установлена одна трехножевая дисковая рубильная машина фирмы Фойт с дезинтегратором. Для разрезания крупных кусков осмола установлена круглая пила.

Другие заводы, перерабатывающие осмол, имеют общие бункера для щепы. На Долгополянском же заводе осуществлена система отдельных бункеров над каждым экстрактором. Выщелачивание производится в батарее диффузоров по принципу противотока по схеме, приведенной выше в описании Ново-Белицкого завода.

Завод построен и пущен в расчете на предварительную отгонку скипидара из щепы перед выщелачиванием. Однако при испытании в пусковой период выяснилось, что, благодаря сильному обводнению щепы конденсирующимся при отгонке скипидара острым паром, процесс выщелачивания сильно замедлялся и остаточная смолистость в отработанной щепе достигала недопустимой величины. Поэтому завод переключился на метод выщелачивания, принятый на Ново-Белицком канифольно-мыльном заводе.

В настоящее время скипидар на Долгополянском заводе, в отличие от Ново-Белицкого, отгоняется не из мыла, а из щелоков. Для этой цели приспособлена обычная ректификационная колонка. Первые опыты дали вполне удовлетворительные результаты: скипидар отгоняется практически полностью.

Преимущества отгонки скипидара из щелоков по сравнению с отгонкой из мыла заключаются в значительном упрощении всей схемы обработки растворов и в устранении потерь скипидара в мыле.

Высолка мыла производится поваренной солью. Соль вводится в горячие растворы мыла до колонны. По выходе из колонны растворы проходят через холодильник в отстойники. При охлаждении растворов происходит высолка мыла, которое затем оседает в отстойниках.

Для дополнительного обезвоживания мыло из отстойников направляется в многокамерный мылоуплотнитель, работающий по принципу флорентины.

---

### III. ДЕЙСТВИЕ ЩЕЛОЧЕЙ НА СОСТАВНЫЕ ЧАСТИ ДРЕВЕСИНЫ

При варке древесины со щелочами отдельные составные части ее переходят в раствор. При достаточной концентрации щелочи в растворе и высокой температуре можно перевести из древесины в раствор почти все ее составные части, за исключением целлюлозы. В основном щелочной способ для выделения растительных волокон из сырого материала был известен китайцам почти 2 000 лет назад. В Европе этот способ получил широкое распространение, начиная с 1853 г., для получения целлюлозы из древесины. Благодаря этому в настоящее время химическая сторона процесса варки древесины с крепкими растворами щелочи при высоких темпера-



турах обследована с достаточной полнотой. Значительно меньше обследован интересующий нас процесс варки со слабыми растворами щелочи при температурах около 100°. Поэтому для освещения вопроса о воздействии щелочей на составные части древесины мы вынуждены во многих случаях обращаться к практике щелочного способа получения целлюлозы из древесины.

При кипячении древесины с водой, при нормальном давлении, в раствор переходят дубильные, красящие вещества, сахара, а также следы уксусной и муравьиной кислот, метилового спирта и гемицеллюлоз. При обработке древесины слабыми растворами щелочей в раствор переходят, кроме указанных веществ, пентозаны и лигнин. При повышении концентрации щелочи и давления перешедшие в раствор вещества подвергаются дальнейшему распаду, причем образуются соединения ароматического ряда, например, производные ванилина. Влияние концентрации щелочи и давления на растворимость древесины показаны в табл. 3 (по Тауссу).

Таблица 3

Влияние концентрации щелочи и температуры на растворимость древесины

Концентрация	Давление в атм	Количество перешедшего в раствор вещества в процентах	Количество осадка при осаждении кислотами в процентах
3	1	28,37	1,31
3	5	50,96	15,94
8	1	49,19	следы
8	5	75,85	16,00
14	1	35,45	2,00
14	5	91,48	24,80

В этой таблице интересно отметить: 1) чрезвычайно сильное влияние температуры, повышающейся вместе с давлением; 2) значительное количество веществ, переходящих в раствор уже при низких концентрациях щелочи и при низком давлении; 3) только незначительная часть (не больше 5 проц.) из общей суммы веществ, перешедших в раствор, может быть выделена в виде осадка действием кислот.

Химический характер веществ, переходящих в раствор при обработке древесины щелочами, был впервые обследован Классоном<sup>1</sup>. Черный щелок, полученный при варке целлюлозы, он обработал соляной кислотой до полного разложения и затем подверг перегонке под вакуумом. Сухой остаток от перегонки последовательно обрабатывался водой, спиртом и эфиром. Применяя этот метод, Классон выделил следующие группы органических веществ:

- 1) дестиллят вместе с летучими органическими кислотами;
- 2) нерастворимые в воде и эфире аморфные кислоты;

<sup>1</sup> Teknisk Tidskrift. Kemi och Bergsvetenskap 1893, S. 33. Цитирую по Hägglund 'у. „Natronzellstoff. 1926 г., стр. 85 и посл.



- 3) нерастворимые в воде, но растворимые в эфире вещества;
- 4) вещества, растворимые в воде и в смеси эфира и абсолютного спирта.

К первой группе принадлежали уксусная и муравьиные кислоты, к второй группе — лигнин, подвергшийся более или менее сильному изменению; к третьей группе — фенолы, смолы и жирные кислоты; к четвертой группе — лактоны и оксикислоты.

По Классону, щелочь, связанная с органическими веществами черного щелока, распределяется следующим образом:

1,3 г углекислоты связывают . . . . .	3,3 г NaOH
10,5 г муравьиной кислоты „ . . . . .	9,1 г NaOH
1,0 г уксусной кислоты „ . . . . .	0,7 г NaOH
49,0 г лактонокислот „ . . . . .	10,9 г NaOH
88,0 г фенолов и лигнина „ . . . . .	6,5 г NaOH

. 150,3 г органических веществ связывают . 30,5 г NaOH

т. е. 1 000 г растворенного органического вещества связывают приблизительно 200 г NaOH.

По исследованиям Hägglund<sup>1</sup>, в черных щелоках, полученных при варке целлюлозы, содержится:

Проц. от веса древесины:

Алкалилигнина . . . . .	21,6
Лактонов и оксикислот . . . . .	18,2
Уксусной кислоты . . . . .	3,2
Муравьиной кислоты . . . . .	1,7
Метилового спирта . . . . .	0,4
Растворимого лигнина . . . . .	6,9

Гриффин нашел следующие числа<sup>2</sup>:

Проц. от сухого вещества:

Уксусной кислоты . . . . .	9,89
Органических веществ, растворимых в петролейном эфире . . . . .	1,56
„ „ . . . . .	7,14
„ в абсолютном спирте . . . . .	28,26
„ в воде . . . . .	17,02

По другим исследованиям<sup>3</sup>, из общего количества щелочи, соответствующей содержанию 65,5 г соды в литре, оказалось в конце варки связанной (в проц.):

С уксусной кислотой . . . . .	25,8
„ углекислотой . . . . .	8,0
„ нерастворимыми органическими кислотами . . . . .	13,5
„ растворимыми органическими кислотами . . . . .	39,4
Свободной . . . . .	13,3

<sup>1</sup> Hägglund, „Cellulosechemie“, 1924.  
<sup>2</sup> Journ. of Am. Chem. Soc, 1902.  
<sup>3</sup> Hägglund, „Natronzellstaff“, 1926.



## IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОСМОЛА<sup>1</sup>

Процесс выщелачивания, или варки, является основной операцией при щелочной обработке осмола; от этой операции зависит как степень извлечения смолистых веществ, так и качество получаемой продукции.

Почти все упомянутые выше авторы с большей или меньшей подробностью останавливались на этой части производственного процесса. Однако ряд вопросов щелочной варки осмола остался недостаточно выясненным. В частности, совершенно не получили пока освещения вопросы о балансе щелочи в процессе варки и о составе продуктов побочных реакций. Поэтому мы приводим ниже некоторые результаты наших работ из этой области, выполненных в лаборатории канифольно-скипидарного производства Лесотехнической академии по заданию Ленинградского научно-исследовательского лесохимического института.

### ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ ВАРКИ

По вопросу о продолжительности варки щепы с раствором щелочи с целью извлечения смолистых веществ мы находим определенные указания в упомянутых уже работах проф. Любарского, инж. Ф. Т. Солодкого, Постовского и Титова.

Например, **проф. Любарский** по этому поводу говорит: „при толщине пластинок в 2 мм для полного извлечения осмола достаточно вести первое кипячение 6 часов, второе — 2 часа, а третье излишнее, так как скипидара уже нет. При толщине в 1 мм первое кипячение следует вести 4 часа, второе — 1 час., третье не нужно. Из опилок полное извлечение достигалось одним первым кипячением в течение 3 часов, второе в течение 1 часа давало лишь слабые следы скипидара, третье — ничего“. („Живой и мертвый терпентин“. Ч. II. стр. 45).

**Постовский и Титов** пишут: „Опыты показывают, что выщелачивание канифоли происходит главным образом в первой части варки. При дальнейшей варке смоляные кислоты извлекаются значительно медленней. Для полного извлечения необходима варка в течение 6—8 часов, но так как в первые часы выщелачивается главная часть канифоли и переходит большая часть скипидара, целесообразно варку производить не более 2-3 часов“.

**Ф. Солодкий:** „Варку можно вести не дольше 3,5 часа, при крупном дроблении и 2, 5 часа при мелком“. „О содовом способе переработки осмола“. („Журн. Пром. хим.“ 1929, т. II, стр. 616).

В этих работах необходимо отметить следующее:

1. Все авторы работали с углекислой щелочью; при работе, с NaOH можно было ожидать лучших результатов.

---

<sup>1</sup> Опытная часть этой работы выполнена совместно с А. С. Немкиным.



2. Между мнениями проф. Любарского и инж. Солодкого наблюдается большое расхождение. Если Любарский для 2 мм измельчения определяет необходимое для первой варки время в 6 часов, то, по Солодкому, при мелком дроблении (0,3 см) через 2,5 часа достигается почти полное извлечение, а при крупном (10 мм) через 3,5 часа извлекается 90 проц.

В то же время, хотя варка на Плесецком заводе продолжается 6 часов, все же остаточная смолистость в щепе на этом заводе чрезмерно велика (до 7 проц. от веса осмола).

Чтобы проверить время, необходимое для выщелачивания, а также с целью выяснить влияние различных факторов на скорость и полноту выщелачивания (температура, время, концентрация щелочи, степень измельчения и пр.), и собрать наблюдения по вопросу о балансе щелочи, мы произвели ряд опытов, результаты которых излагаем ниже.

Работа была начата с серии опытов извлечения канифоли из щепы и опилок при разных температурах растворами с различными концентрациями щелочи. Приводим качественную характеристику щепы и опилок, служивших материалом для экстракции.

Анализ щепы и опилок

	Щепа	Опилки
	В процентах	
Влага . . . . .	15,34	18,10
Скипидар . . . . .	0,88	2,06
Канифоль . . . . .	17,30	17,10
Сухая древесина . . . . .	66,48	62,74
Итого . . . . .	100,00	100,0

Измельчение щепы

До 5 мм . . . . .	22,93%
5—10 мм . . . . .	35,90%
10—15 мм . . . . .	18,60%
15—20 мм . . . . .	7,95%
20—25 мм . . . . .	7,24%
свыше 25 мм . . . . .	7,35%

Экстракция производилась в двухлитровых колбах, снабженных обратными холодильниками, при температуре 20,50°, и 100° растворами NaOH в 1, 2 и 3 проц. Продолжительность экстракции вначале была принята в 6 часов, и пробы брались через 1 час 30 минут, а затем было проведено несколько опытов с продолжительностью экстракции в 2 часа, причем пробы брались через каждые 30 минут.



Во взятых пробах определялось каждый раз:

- 1) общее содержание щелочи,
- 2) количество свободной щелочи,
- 3) количество щелочи, связанной: а) с канифолью, б) с органическими веществами, растворенными в воде кислотами, в) с нерастворимыми в эфире.

Методика анализа была применена следующая: 50 см<sup>3</sup> испытуемого щелока помещается в капельную воронку емкостью 100 см<sup>3</sup> и обрабатывается количественно 0,1—п НСl в присутствии метилоранжа до появления розового окрашивания; затем приливается точный избыток кислоты в количестве, равном примерно половине израсходованного на титрование.

Выделившиеся вследствие разложения мыла смолистые вещества экстрагируются тремя порциями эфира по 30 см<sup>3</sup>. Эфирные вытяжки сливаются вместе, промываются водой до полного удаления НСl, разбавляются спиртом и титруются 0,1—п спиртовым КОН.

Промывные воды соединяются вместе с оставшимся после экстракции смолистым водным слоем и точно разбавляются дистиллированной водой до 200 см<sup>3</sup>. 100 см<sup>3</sup> этой жидкости титруются 0,1—п NaOH для определения общей кислотности в присутствии фенолфталеина.

Оставшиеся 100 см<sup>3</sup> жидкости выпариваются досуха на водяной бане и осторожно прокаливаются до обугливания органических веществ. Сухой остаток растворяется в небольшом количестве дистиллированной воды и титруется 0,1—п раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии нескольких капель насыщенного раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

По количеству см<sup>3</sup> 0,1—п раствора AgNO<sub>3</sub> вычисляем количество всей щелочи в переводе на NaOH во взятой пробе раствора.

Титрованием второй половины жидкости, как мы говорили выше, мы определяем общую кислотность жидкости. Зная общее количество см<sup>3</sup> НСl, израсходованное на обработку пробы, количество см<sup>3</sup> связанной кислоты и, следовательно, свободный излишек, мы по разности определяем количество органических кислот, растворимых в воде (выражая их в эквивалентном количестве НСl). После отделения эфирного слоя и водного слоя в воронке остается еще некоторое количество нерастворимых в эфире. Эти вещества промываются водой и эфиром, а затем растворяются в 10 см<sup>3</sup> 0,1—п NaOH. Избыток щелочи в полученном таким образом растворе оттитровывается обратно 0,1—п НСl, и по разности см<sup>3</sup> NaOH и НСl вычисляется количество щелочи в пересчете на 0,1—п NaOH, связанной с нерастворимыми в эфире.

О ходе процесса выщелачивания проще всего судить по накоплению канифоли в щелоках. Соответствующие данные приведены в табл. 4. В этой таблице отсутствуют данные, относящиеся к варке с 2 и 3-проц. раствором щелочи при 20°, так как при указанных концентрациях щелочи и низкой температуре происходит частичное высаливание мыла из раствора. Вследствие этого анализы проб щелока не показывали действительного хода выщелачивания.

Что же касается выщелачивания 1-проц. раствором при 20°, то,



Таблица 4

Время от начала опыта в минутах	Темпер. варки 20°			Темпер. варки 50°			Темпер. варки 100°		
	Начальная концентрация NaOH в растворе								
	1%	2%	3%	1%	2%	3%	1%	2%	3%
	Концентрация канифоли в щелоке в граммах на литр								

## О п ы т п е р в ы й

90 . . . . .	9,8	—	—	16,0	31,5	31,5	31,5	38,6	40,6
180 . . . . .	14,7	—	—	17,0	32,1	32,0	32,2	41,3	42,0
270 . . . . .	14,7	—	—	21,0	32,0	32,1	32,5	41,3	42,5
360 . . . . .	21,7	—	—	20,5	32,0	32,0	32,2	40,2	41,3

## О п ы т в т о р о й

30 . . . . .	—	—	—	21,0	26,5	26,5	24,5	30,8	31,5
60 . . . . .	—	—	—	23,8	28,0	31,1	30,1	36,4	38,5
90 . . . . .	—	—	—	24,2	30,1	31,5	31,5	37,8	39,2
120 . . . . .	—	—	—	24,5	32,2	32,2	32,2	37,8	40,3

как показали результаты первого опыта, выщелачивание при этих условиях идет очень медленно: через шесть часов от начала опыта в раствор перешло едва 52,4 проц. всей содержавшейся в щепе канифоли.

Особенно наглядно ход выщелачивания при различных условиях варки показан на рис. 6, на котором представлены в виде кривых результаты первого опыта, и на рис. 7, изображающем ход выщелачивания во втором опыте.

Оказалось, что продолжать варку в течение шести часов совершенно бесполезно. Главная масса смолистых веществ переходит в раствор в первые 2,5—3 часа, и в дальнейшем концентрация щелока остается постоянной. Поэтому во втором опыте варки мы вели выщелачивание только в течение двух часов. Как видно из рис. 7, процесс накопления смолистых веществ в щелоке практически можно считать законченным даже в течение первых полутора часов.

Дальнейшее выщелачивание смолистых веществ идет очень медленно, хотя в щепе остается еще значительная часть смолистых веществ, как видно из табл. 5.

Таблица 5

Степень извлечения канифоли из щепы при разных условиях варки

Продолжитель- ность варки в часах	t°=20°			t°=50°			t°=100°		
	Начальное содержание NaOH в щелоке								
	1%	2%	3%	1%	2%	3%	1%	2%	3%
	Процент извлечения канифоли из щепы								
6 . . . . .	52,4	—	—	49,4	77,2	77,2	77,5	96,5	98,0
2 . . . . .	—	—	—	59,2	77,5	77,5	77,5	91,2	96,6



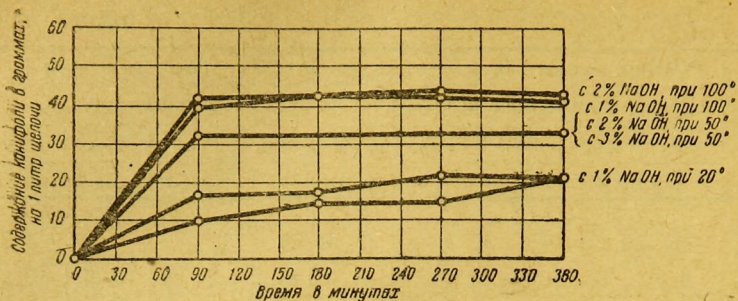


Рис. 6. Накопление канифоли в щелоче. Опыт первый.

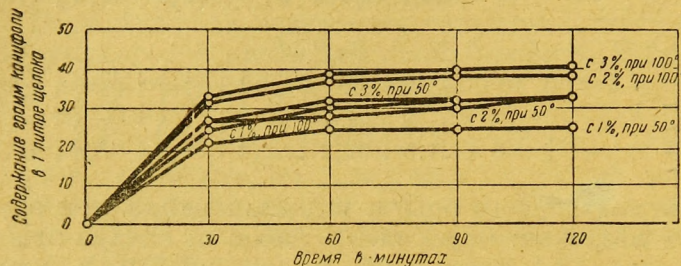


Рис. 7. Накопление канифоли в щелоче. Опыт второй.

Это замедление процесса выщелачивания не может быть отнесено на счет уменьшения содержания свободной щелочи в растворе. Сопоставляя цифры таблицы с кривыми хода выщелачивания, мы найдем, что даже в тех случаях, когда остаток свободной щелочи в растворе очень значителен, замедление накопления канифоли в щелоче после первых полутора-двух часов все же имело место.

Таблица 6

Остаток свободной щелочи в конце варки

Продолжительность варки в часах	t°=50°			t°=100°		
	Начальное содержание NaOH в растворе					
	1%	2%	3%	1%	2%	3%
	Содержание NaOH в конце варки в процентах					
6 . . . . .	—	—	—	0,02	0,153	0,84
2 . . . . .	—	0,954	1,96	—	0,50	1,24

Повидимому, в этом замедлении главную роль играет глубина залегания смолистых веществ в древесине. После омыления и выщелачивания канифоли, расположенной ближе к поверхности, дальнейшее извлечение затрудняется, так как теперь извлечение должно происходить по капиллярным каналам, в которых явления волосности и внутреннее трение жидкости приобретают громадное значение.



В этой связи необходимо отметить, что степень измельчения древесины играет решающую роль в определении продолжительности и полноты извлечения канифоли. Например, в опытах, проведенных автором совместно со студентами Лесотехнической академии, Г. С. Плотниковым и В. Г. Араканцевым на Плесецком заводе<sup>1</sup>, при выщелачивании опилок размером 3—5 мм по длине волокна на холоду 1,5-проц. раствором NaOH были получены следующие результаты (в проц.):

Остаточная смолистость через 2 часа . . . . .	0,5
"                              "                              "                              3 " . . . . .	0,45

Там же нами был прослежен ход накопления канифоли в варочном щелоке в заводских условиях.

Варка контролировалась пробамии через 30 мин. Наблюдения велись одновременно за двумя аппаратами. В одном из них шла варка на главный щелок, а в другом — варка на мыло. Относящиеся к этим наблюдениям кривые представлены на рис. 8 и 9.

На этих кривых ясно выражен максимум, достигаемый примерно через два часа от начала кипячения. Дальнейшее продолжение варки, как мы видим, не дает никакого эффекта в смысле увеличения концентрации канифоли в растворе.

**Повышение температуры** значительно ускоряет процесс выщелачивания, особенно при низких концентрациях щелочи в растворе.

В среднем повышение температуры варки от 50 до 100° дает через 3 часа от начала варки повышение содержания канифоли в растворе на 25 проц. Однако при определении температурного режима процесса необходимо учитывать, что, как выше указано, с повышением температуры ускоряется окисление, а следовательно, и потемнение канифоли. Поэтому приходится остановиться на температурах между 50 и 100°.

Практически достаточной для полного омыления канифоли является температура 70—80°.

**Повышение концентрации щелочи** в растворе выше 2 проц., как показывают приведенные выше результаты наших опытов, не дает заметного эффекта в смысле ускорения процесса выщелачивания. Отрицательной стороной высокой концентрации является значительное увеличение расхода щелочи на побочные реакции. С другой стороны, высокая концентрация щелочи позволяет получать светлое „самосадочное“ мыло, которое выделяется из раствора при охлаждении под влиянием высаливания избытком щелочи<sup>2</sup>.

Практически для полного омыления достаточно применять 1,5—2 проц. раствора.

<sup>1</sup> В опытах, проведенных автором на Плесецком заводе, кроме указанных лиц, принимали также участие б. технорук завода П. П. Краснополов и студентки Архангельского лесохимического техникума О. Соловкина, А. Соколова, В. Александрова и В. Садовский.

<sup>2</sup> Этот метод рекомендован в цитированной выше работе Ф. Т. Солодкого, а в последнее время был применен инж. Курыгиным при проектировании Ново-Велицкого завода.



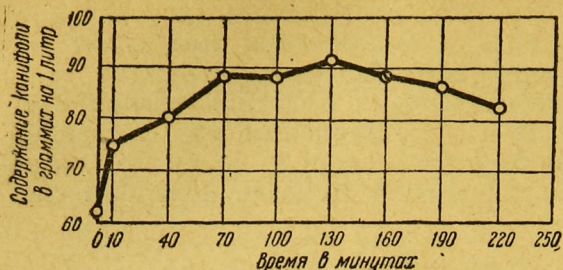


Рис. 8. Накопление канифоли в щелоче при варке на главный щелок.

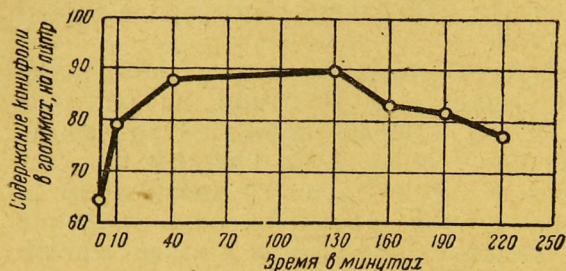


Рис. 9. Накопление канифоли в щелоче при варке на мыло.

## БАЛАНС ЩЕЛОЧИ

Расход щелочи при выщелачивании в основном складывается из следующих двух статей: а) расход щелочи на омыление канифоли, б) расход щелочи на побочные реакции.

Потери щелочи, неизбежные в технологическом процессе, мы в данном случае не имеем в виду, так как рассматриваем сейчас исключительно распределение связанной щелочи между отдельными группами веществ в самом варочном щелоке после выщелачивания канифоли. Пользуясь методикой, изложенной в начале этой главы, мы нашли, что в варочном щелоке связано:

- 1) с канифолью . . . . . 35—48% всей связанной щелочи,
- 2) с органическими, растворимыми в воде кислотами . . . 46—60% „ „ „
- 3) с нерастворимыми в эфире и в воде веществами . . . . . 3,6—10,6% „ „ „

Таким образом, свыше половины всей связанной щелочи расходуется на побочные реакции. Диаграмма на рис. 10 достаточно наглядно иллюстрирует это положение.

В таблицах, помещенных в приложении к этой книге, мы приводим балансы щелочи для нескольких случаев варки.

Повышение температуры и давления во время процесса выщелачивания в сильнейшей степени повышает расход щелочи на побочные реакции. При этом, главным образом, наблюдается рост органических растворимых в воде кислот. Среди этих веществ, как будет выяснено в следующей главе, присутствуют заметные количества уксусной, муравьиной и других летучих кислот, а так-



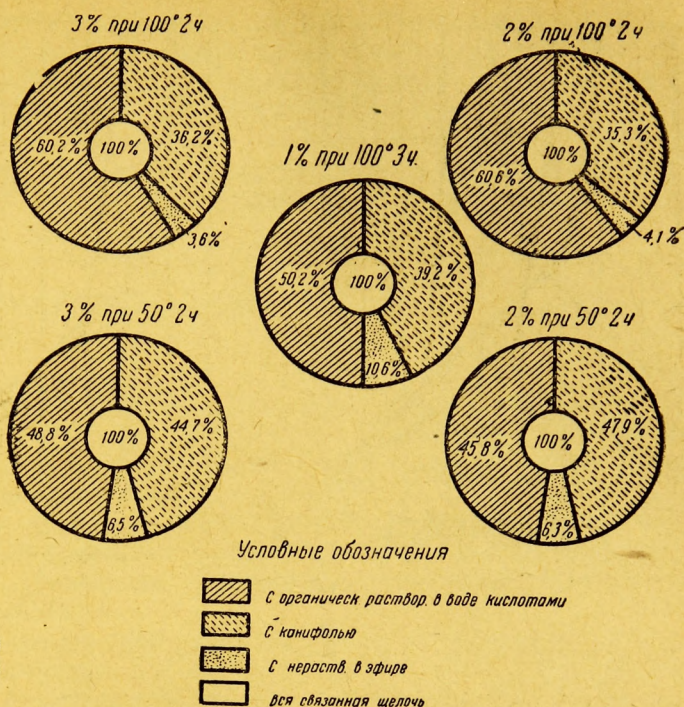


Рис. 10. Распределение связанной щелочи в щелоке.

же значительные количества нелетучих с водяным паром кислых органических веществ, среди которых есть основание предполагать наличие фенолов. Вещества, нерастворимые в воде и эфире, состоят преимущественно из лигнина и продуктов его распада. В этой же группе органических веществ были обнаружены значительные количества пентозанов.

Рост содержания растворимых в воде органических кислот в зависимости от температуры и других условий варки показан на рис. 11, 12 и 13. Диаграмма, приведенная на рис. 11, показывает рост содержания растворимых в воде органических кислот при варке щепы с 2-проц. раствором NaOH в зависимости от температуры и времени. В диаграмме, помещенной на рис. 12, показан рост содержания растворимых в воде кислот при варке щепы с раствором NaOH в зависимости от концентрации NaOH и времени (пунктиром показаны кривые свободной щелочи). Диаграмма, приведенная на рис. 13, показывает рост содержания растворимых в воде органических кислот при варке щепы с 3-проц. раствором NaOH в зависимости от температуры и времени.

Наконец, интересно сопоставление кривых скорости накопления смолистых веществ в щелоке: диаграмма, приведенная на рис. 14, показывает скорость общей реакции при выщелачивании в зависимости от начальной концентрации NaOH при 100 проц. с кривыми скоростей общей реакции при выщелачивании. При этом ока-



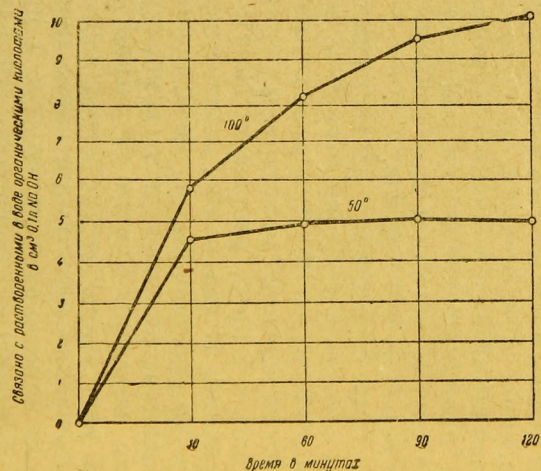
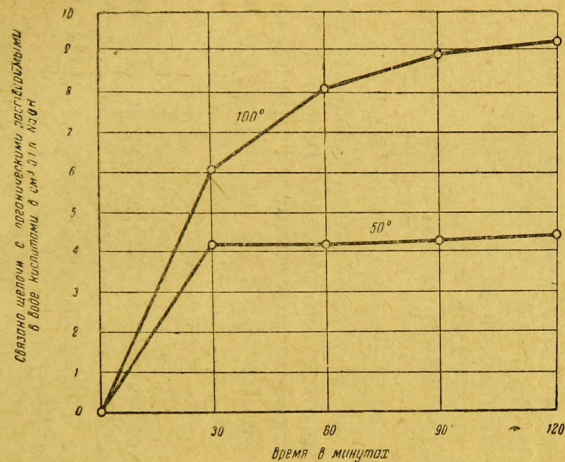


Рис. 12.

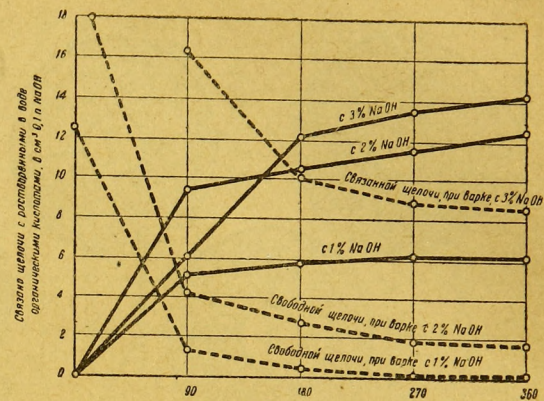
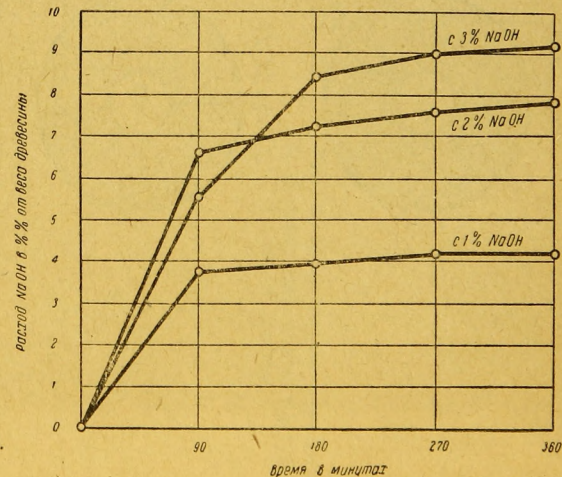


Рис. 14.





зывается, что в то время, как основная реакция омыления практически заканчивается через 90 минут от начала опыта (см. рис. 6), общая реакция продолжает идти с большой интенсивностью, притом с тем большей, чем выше была начальная концентрация NaOH в растворе.

Это сопоставление лишний раз подтверждает, что для выщелачивания канифоли из смолистой древесины достаточно брать концентрации NaOH не выше 2 проц.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПА ПРОТИВОТОКА ПРИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ

Для проверки установленных в предыдущих опытах показателей процесса варки в условиях противоточной экстракции в батарее и для общего ознакомления с ходом экстракции в батарее был проведен ряд специально поставленных опытов.

Батарея состояла из железных экстракторов емкостью 5 л каждый. Число экстракторов в батарее в отдельных опытах менялось и указано вместе с остальными основными условиями опытов в соответствующих таблицах.

Материалом для экстракции служила щепка с содержанием канифоли 12 проц., скипидара 1,2 проц., воды 14,5 проц., древесины 72,3 проц. Степень измельчения щепы — 77,43 проц. до 15 мм по длине волокна.

**Коэффициент извлечения.** Степень извлечения смолистых веществ зависит от продолжительности экстракции, температуры выщелачивания, концентрации активной щелочи в растворе, но главным образом от степени измельчения.

Если для крупного дробления (75 проц. щепы до 15 мм по длине волокна) мы имеем извлечение после 3 час. 45 мин. варки в среднем равным 88 проц., то для щепы размером 3—5 мм средний коэффициент извлечения поднимается до 98 проц. Соответствующие данные приведены в табл. 7.

Таблица 7

№№ опы- тов	Число эк- стракторов в батарее	Общая про- должитель- ность эк- стракции	Начальная концентра- ция NaOH в растворе	Начальное содержание смолы в ще- пе в про- центах	Процент остаточной смолисто- сти на аб- сол. сухую древесину	Процент извлече- ния
1	6	6 ч.	2%	12,6	0,6	96,2
2	6	3 »	—	14,3	1,0	94,4
3	3	3 ч. 45 м.	—	12,9	2,04	87,4
4	4	3 ч.	—	14,55	1,3	92,85
5	4	3 »	—	13,5	1,6	90,5
6	5	3 »	2,3%	12,8	0,98	93,9
7	5	3 »	—	16,8	0,35	98,4

Размер щепы  
3—5 мм по  
дл. волокна



Время, необходимое для полного извлечения канифоли при данных условиях, можно определить, зная остаточную смолистость щепы в каждом из экстракторов батареи.

С этой целью по окончании опыта отбирались пробы щепы из каждого экстрактора батарей и анализировались на содержание канифоли. По ряду опытов эти материалы приведены в табл. 8.

Таблица 8

№№ опы- тов	Все время экстрак- ции в часах	Процент остаточной смолистости в экстракторах в пересчете на абсо- лютно сухую древесину						Примечание
		I	II	III	IV	V	VI	
1	6 . . . . .	0,6	0,63	0,75	1,0	2,45	7,5	
2	3 . . . . .	1,0	1,02	1,1	1,2	2,3	6,7	
5	3 . . . . .	1,6	1,7	2,3	3,3	—	—	
11	4 . . . . .	1,43	1,35	3,38	5,17	5,38	—	Крупная щепка
12	4 . . . . .	1,1	1,8	4,5	8,3	10,4	—	» »

Первым считается экстрактор с наиболее выщелоченной щепой. Экстракторы включались в батарею через равные промежутки времени. Для каждого опыта эти промежутки определялись делением всего времени экстракции на число экстракторов. Как видно из приведенной таблицы, экстракция в течение трех часов оказывается достаточной для практически полного извлечения канифоли.

**Накопление канифоли в щелоке.** Для характеристики и расчета процесса выщелачивания необходимо иметь представление о ходе накопления канифоли в щелоке в отдельных аппаратах батареи. В табл. 9 мы приводим некоторые результаты анализов проб щелока, которые отбирались всякий раз одновременно из всех экстракторов при окончании опыта.

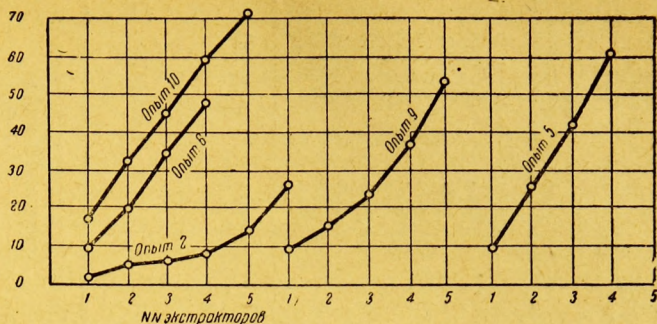
Таблица 9

Содержание канифоли в щелоке в отдельных аппаратах батареи

№№ опы- тов	Все время экстракции в часах	Содержание канифоли в щелоке в граммах на литр в аппаратах					
		I	II	III	IV	V	VI
2	3 . . . . .	3	5,5	6,5	9	14	27
5	3 . . . . .	5	25,5	41,5	60,0	—	—
6	3 . . . . .	10	20	35,0	48,5	—	—
9	3 . . . . .	10	16,0	24,0	37,0	54,0	—
10	3 . . . . .	18	32,5	46,0	60,0	72,0	—



Рис. 15. Концентрация канифоли в варочном щелоке в батарее при окончании опыта (опыт 10):



В этой таблице в некоторых случаях наблюдается повышенное содержание канифоли в щелоке аппарата с наиболее выщелоченной щепой.

Во всех таких случаях мы имели уменьшенный объем слива щелока из батареи.

Так, например, в опыте 10 объем слива был всего лишь 0,75 л против нормального в 3,5 л; в опыте 5—1,75 л, в опыте 6 и 9—1 л.

Нормальный слив в 3,5 л (т. е. равный объему щелока, необходимого для полного залива аппарата, заполненного щепой) имеет место только в опыте 2.

Таким образом при желании повысить конечную концентрацию щелока за счет уменьшения объема слива необходимо считаться с накоплением мыла в батарее и принять меры к особенно тщательной промывке отработанной щепы.

Если изобразить возрастание концентрации в щелоке в отдельных аппаратах в виде кривых, как это сделано на рис. 15, то в большинстве случаев мы получаем прямые линии. Это распределение канифоли в отдельных аппаратах батареи может значительно упростить многие вычисления при расчете технологического процесса.

**Промывка отработанной щепы:** Можно предполагать, что процесс выщелачивания канифоли из осмола протекает в две фазы:

- 1) вначале происходит омыление, заключающееся в смоляных водах древесины;
- 2) образовавшееся мыло вымывается и растворяется в щелоке.

Поэтому высказывались мнения, что концентрация мыла в растворе, удерживаемом щепой, должна значительно отличаться от концентрации остального раствора.

Для проверки этого мнения нами был произведен ряд опытов, результаты которых приведены в табл. 10 и 11.



Таблица 10

№№ опытов	М а т е р и а л	Темпера- тура	Концентрац. в растворе в процентах	Навеска в граммах	После слива удержано раствора см <sup>3</sup>	У д е р ж а н о	
						На 1 т щепы м <sup>3</sup> раствора	На 1 м <sup>3</sup> щепы м <sup>3</sup> раствора
1	Щепа 75%—15 мм . . . . .	100°	1	150	106	0,707	0,177
2	" " . . . . .	20°	1	150	170	0,950	0,237
3	" " . . . . .	50°	2	360	260	0,725	0,181
4	" " . . . . .	50°	3	360	270	0,750	0,188
5	" " . . . . .	100°	2	360	300	0,835	0,209
6	" " . . . . .	100°	2	360	300	0,835	0,209
7	" 3—5 мм . . . . .	80°	2,3	1000	775	0,775	0,194
8	" " . . . . .	80°	2,3	1000	800	0,800	0,200
9	" " . . . . .	80°	2,3	1000	775	0,775	0,194
Средние арифметические .						0,800	0,200

Таблица 11

№№ опытов	Время варки и кон- центрации в вароч- ном щелоке	Температура варки	Конечная кон- центрация ка- нифоли в ра- створе в г/л	Удержано ра- створа щепой после слива см <sup>3</sup>	Объем зали- той на про- мывку воды см <sup>3</sup>	Концентрация канифоли в промывной воде	
						Вычисленная в г/л	Найденная в г/л
1	1% 6 ч.	100°	31,5	288	1212	6,0	6,02
2	2% 6 "	100°	41,3	288	1212	7,93	7,28
3	3% 6 "	100°	53,2	288	1212	10,02	9,1
4	2% 2 "	100°	37,8	288	1200	7,2	5,11
5	2% 2 "	50°	32,2	288	1240	6,17	6,16
6	3% 2 "	100°	41,3	288	1200	7,9	6,02
7	3% 2 "	50°	31,5	288	1230	6,05	7,28







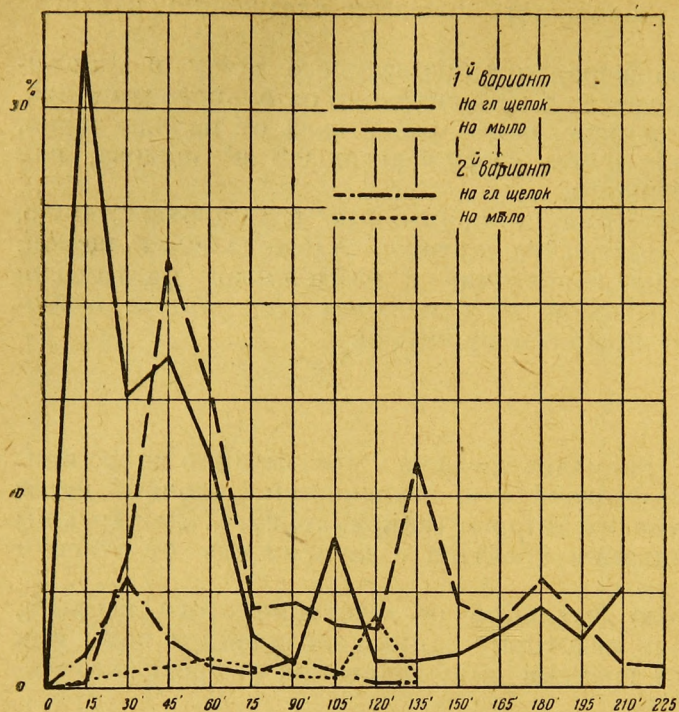


Рис. 16. Выход скипидара в процентах.

емкости аппаратов, неполнота отгонки скипидара), заставляют искать другие, более эффективные и удобные с точки зрения технологического процесса, решения вопроса об отгонке скипидара. При этом можно: 1) отгонять скипидар до выщелачивания, 2) отгонять скипидар из щелоков в отдельном аппарате, 3) отгонять скипидар из мыла<sup>1</sup>.

Предварительная отгонка скипидара из щепы сопряжена с большим расходом пара и увеличением времени оборота основного варочного аппарата. Все же данный способ позволяет при этой же аппаратуре увеличить производительность завода. Поэтому во многих новейших проектах канифольно-мыльных заводов принята предварительная отгонка скипидара из щепы<sup>2</sup>.

Последний метод сопряжен с неизбежными потерями скипидара. Отгонка скипидара из щелоков проще по техническому выполнению и должна дать большие выходы скипидара.

<sup>1</sup> Этот последний способ рекомендует инж. Курыгин.

<sup>2</sup> Недостатком этого способа, как мы упоминали выше, является некоторое замедление процесса выщелачивания вследствие увлажнения щепы при отгонке скипидара. Кроме того, остающаяся в осмоле после отгонки скипидара канифоль сама по себе омыляется трудней, нежели терпентин. Однако при достаточно высокой температуре (80—100°) и хорошей циркуляции раствора отрицательное влияние предварительной отгонки скипидара заметным образом не сказывается.



При выборе одного из этих двух методов возникают два вопроса: 1) сколько скипидара переходит в щелок и сколько удерживается щепой, 2) какое количество скипидара увлекается мылом при высаливании. Для выяснения этих соотношений нами был использован следующий опыт.

Навеска воздушносухой щепы в 450 г размером 3—5 мм с начальным содержанием скипидара 1 проц. и канифоли 12,6 проц. была подвергнута варке с раствором 2,6 проц. едкого натра в продолжение 1 часа 10 мин. Затем щелок был слит и оставлен на морозе в течение 2 часов для выделения мыла. Наконец, из оставшейся щепы и мыла был отогнан скипидар, причем было получено:

Из щелока . . . .	1,3 см, или	30,9%
„ щепы . . . .	1,7 „ „	40,4%
„ мыла . . . .	1,2 „ „	28,7%

---

Всего . . . . 4,2 см<sup>3</sup>, или 100,0%

Концентрация канифоли в щелоке перед сливом была 38,5 г/л, т. е. извлечено было 61 проц. смолистых веществ.

При повышении концентрации канифоли в щелоке количество скипидара, увлекаемого мылом, возрастает. Например, при концентрации канифоли в растворе в 80 г/л отогнано было из мыла 4,4 см<sup>3</sup> скипидара из добавленных в раствор 5 см<sup>3</sup>, т. е. 88 проц.

При рассмотрении результатов этого опыта можно заключить что: 1) количество скипидара, извлекаемого из щепы, пропорционально количеству выщелоченной канифоли; 2) количество скипидара, извлекаемого из щелока мылом, при выделении растёт с повышением концентрации раствора мыла. Так, например, при концентрации 38,5 г/л увлечено мылом из щелока около 50 проц. всего скипидара; при концентрации в 80 г/л мылом увлечено уже 88 проц.

При этом следует учесть, что в первом случае было выделено около 50 проц. мыла из раствора, во втором — 90 проц., т. е. существует прямая пропорциональность между количеством увлеченного скипидара и количеством выделенного мыла.

---

## V. ВЫДЕЛЕНИЕ МЫЛА ИЗ ЩЕЛОКОВ<sup>1</sup>

В канифольно-мыльном производстве операция выделения мыла из щелоков имеет важнейшее значение. Способ выделения определяет собой как полноту использования смолистых веществ, извлеченных из осмола, так и качество получаемого мыла.

При **высолке поваренной** солью получается мыло коричневого цвета; при высолке щелочами мыло получается светлее; наконец, так называемое „самосадочное“ мыло почти всегда белого цвета.

---

<sup>1</sup> Опытная часть выполнена совместно с А. С. Немкиным и В. В. Теловой.



Количество смолистых веществ, остающихся в щелоке после высолки, точно так же различно в зависимости как от способа выделения (высолка, выделение при охлаждении и пр.), так и от температуры, начальной концентрации мыла, количества электролита и т. д. Если, например, на заводах Западно-Сибирского края в надмыльном щелоке остается всего 0,6 проц. канифоли<sup>1</sup>, то на Плесецком заводе, по нашим определениям, в надмыльном щелоке остается около 1,5 проц. канифоли.

Расход соли на Плесецком заводе составляет 3,8—4,0 проц. от веса осмола, на заводах Запсибкрая — 4—5 проц.

Высолка солью в настоящее время почти—единственный способ выделения мыла. Однако, как мы уже указывали выше, при этом мыло получается коричневого цвета.

Другой способ, который за последнее время обратил на себя внимание, это—выделение мыла при охлаждении растворов за счет избытка электролиза. При этом улучшается цвет мыла, но увеличивается потери за счет роста остатка смолистых в надмыльном щелоке. Определение расхода электролита для выделения мыла точно так же представляет непосредственный практический интерес.

Несомненно температура, концентрация раствора мыла, род электролита—все это будет оказывать какое-то влияние на количество расходуемого электролита, но количественных выражений для этих влияний мы пока в технической литературе не имеем.

Приступая к изучению процессов выделения мыла из щелоков действием электролитов, мы поставили себе вначале задачу—путем прямого эксперимента определить как расход электролита на высолку при разных условиях, так и полноту выделения мыла.

### **ВЫСОЛНА МЫЛА ПОВАРЕННОЙ СОЛЬЮ, ЕДКИМ НАТРОМ, БЕЗВОДНОЙ УГЛЕКИСЛОЙ СОДОЙ И КРЕПКИМ РАСТВОРОМ NaOH.**

Для опытов был приготовлен раствор нейтрального мыла: 210 г экстракционной канифоли с числом омыления 169 были омылены рассчитанным количеством химически чистого NaOH. После омыления объем раствора был точно доведен до одного литра. Разбавлением этого исходного раствора были получены растворы канифольного мыла с меньшей концентрацией. Самое определение количества электролита, необходимого для высолки при определенной температуре, производилось следующим образом.

15 см<sup>3</sup> испытуемого раствора помещали в пробирку, в которую затем добавляли из бюретки точно такое количество крепкого (260 г/л) раствора электролита, которое вполне высаливало мыло при обычной температуре. Затем раствор разогревался до полного растворения осадка и вновь медленно охлаждался. При этом отмечалась температура, при которой происходило появление обильных хлопьев выделенного мыла, указывающих на момент высолки.

---

<sup>1</sup> Добросердов и Маркович. „Современное состояние канифольно-мыльного производства в Запсибкрае“. Труды Комитета по химизации Зап. Сибири.



Эту точку обычно удается отметить вполне точно. Затем в пробирку добавлялся избыток раствора электролита в размере  $0,5 \text{ см}^3$ , и вся операция повторялась вновь, т. е. раствор разогревался до растворения осадка, затем медленно охлаждался, и при этом отмечалась опять температура, при которой появлялись обильные хлопья высолочного мыла, и т. д. В результате мы получили ряд точек, на основании которых оказалось возможным построить кривые.

В качестве электролитов мы использовали поваренную соль, едкий натр и углекислую соду. Каждым из этих электролитов были высолочены растворы с последовательно убывающими вдвое концентрациями, а именно: 105 г/л, 52,5 г/л, 26,25 г/л, 13,12 г/л и 6,56 г/л канифоли при температурах от 10 до 90°.

Таблица 12

Концентрация канифоли в растворе в г/л	Количество граммов NaCl на 1 литр щелока, необходимое для высолки при разных температурах								
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
105 . . . . .	0	4,057	10,397	15,597	24,263	33,78	43,329	53,726	76,258
52,5 . . . . .	6,24	10,397	17,68	26,00	36,400	47,14	58,034	69,326	79,724
26,25 . . . . .	10,397	15,600	22,531	31,543	40,729	49,666	60,066	72,782	84,924
13,12 . . . . .	12,823	17,331	26,00	34,403	43,329	52,00	61,564	76,258	91,003
6,56 . . . . .	15,597	19,063	28,60	38,129	46,80	56,326	69,328	84,923	100,52

Таблица 13

Концентрация канифоли в растворе в г/л	Количество граммов NaOH на 1 литр щелока, необходимое для высолки при разных температурах								
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
105 . . . . .	—	3,46	17,32	31,17	45,03	74,47	103,92	133,36	161,07
52,2 . . . . .	17,32	32,04	48,49	64,0	86,5	122,83	—	—	—
26,25 . . . . .	37,19	52,76	68,33	83,04	100,34	134,94	167,81	—	—
13,12 . . . . .	48,44	62,20	78,68	89,96	110,72	138,4	173,2	216,45	—
6,56 . . . . .	58,82	64,87	81,30	96,88	114,18	147,05	181,55	—	—

**Высолка поваренной солью** (см. рис. 17 и табл. 12). Как и следовало ожидать, при высолке поваренной солью мы наблюдали значительное увеличение расхода электролита при повышении температуры и при понижении концентрации мыла. Если для высолки раствора с концентрацией 105 г/л при 20° достаточно 4,05 г/л NaCl, то для высолки этого же раствора при 90° требуется уже 76 г соли. Для высолки раствора с концентрацией в 6,55 г/л при 20° необходимо 19,06 г соли, а при 90°—100,5 г и т. д.

Рост количества соли идет вместе с ростом температуры почти по прямой линии, причем по мере разбавления растворов эти кривые сближаются.



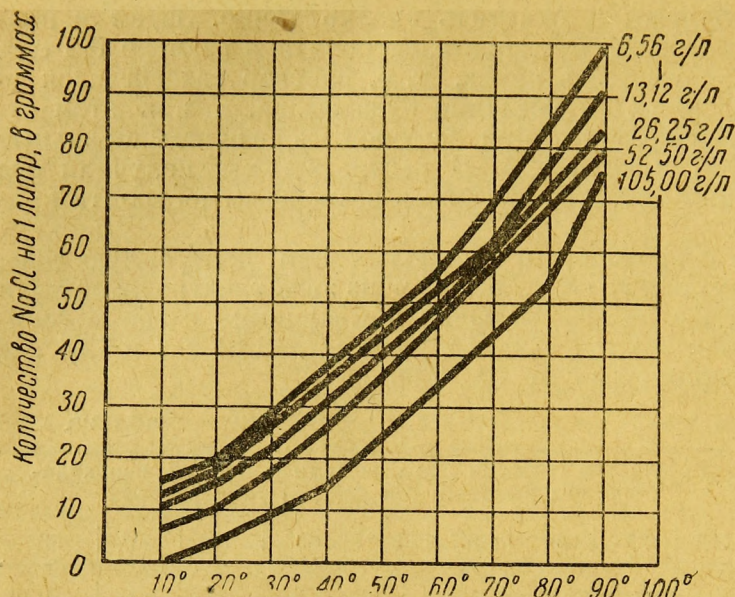


Рис. 17. Высолка поваренной солью. Зависимость количества электролита от температуры и концентрации раствора.

**Высолка едким натром.** В табл. 11 и на рис. 18 представлены результаты опытов по высолке каустической содой.

Здесь, в общем, мы имеем ту же картину, что и при высолке поваренной солью, однако абсолютные количества щелочи, расходуемой на высолку, значительно превышают расход поваренной соли при соответствующих условиях. Так, например, если на высолку раствора с концентрацией 105 г/л при 80° расходуется соли 537 г/л, то каустической соды в этом случае необходимо затратить 133,36 г/л; для раствора с концентрацией 52,5 г/л на высолку при 60, необходимо соли 47 г/л, а NaOH — 122,8 г/л и т. д. Кроме этого, при сравнении кривых высолки поваренной солью и едким натром обращает на себя внимание резкое увеличение расхода NaOH при разбавлении растворов (см. рис. 19).

**При высолке безводной углекислой содой** мы наблюдаем чрезвычайно резкий рост расхода электролита при повышении температуры (табл. 14).

Высолка  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Таблица 14

Концентрация раствора мыла в г/л	Расход углекислой безводной соды на литр при температуре в граммах				
	37°	45°	48°	50°	75
105	19,98	39,96	59,94	—	—
52,5	33,25	66,6	—	99,75	133



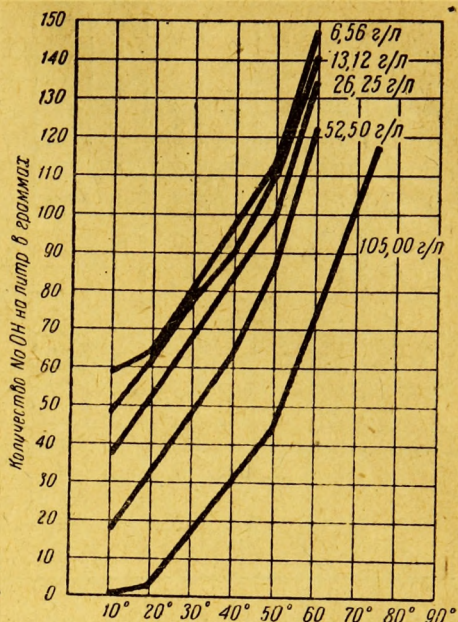


Рис. 18. Высолка раствором  $\text{NaOH}$ . Зависимость количества электролита от температуры и концентрации мыла.

Здесь мы очень быстро достигаем таких концентраций, когда удельный вес раствора становится больше 1,15, т. е. больше среднего удельного веса 50-проц. канифольного мыла, и поэтому при высолке мы получаем в верхнем слое мыло, плавающее сверху, а не опускающееся на дно, как обычно при высолке солью-каустической содой.

Попутно с определением расхода электролита на высолку растворов мыла при разных температурах, нами производились определения количества смолистых веществ, остающихся в щелоке после высолки в указанных выше условиях при разных температурах. Результаты даны в табл. 15 и 16.

Таблица 15

Концентрация канифоли в г/л	Остается канифоли в надмыльном щелоке после отсолки раствором $\text{NaCl}$ в г/л				
	20°	50°	80°	Избыток соли при 20°	Проц. отношение к первоначальному содержанию
105	53,48	11,35	3,74	3,88	3,69
52,5	21,01	3,94	3,07	2,08	3,96
26,25	6,52	1,27	1,61	1,51	5,75
13,12	3,44	1,33	1,48	0,95	7,24
6,56	3,05	1,51	1,00	0,67	10,21

Большие количества канифоли, остающейся в надмыльном щелоке при низких температурах, объясняются нецелотой высолки в



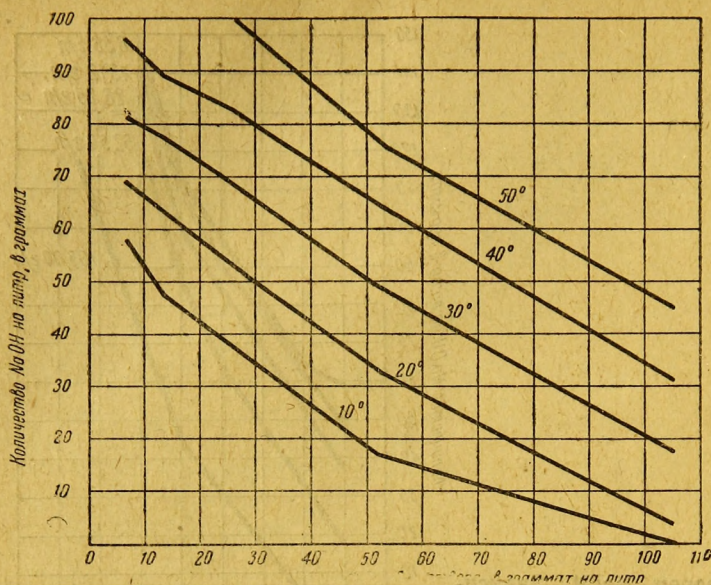


Рис. 19. Расход электролита на высолку одного литра раствора мыла в зависимости от концентрации мыла и температуры.

данном случае. Однако если даже добавить избыток электролита, все же при низких температурах остается больше канифоли в надмыльном щелоке. Эти смолистые в петролейном эфире нерастворимы и дают темное мыло, быстро чернеющее на воздухе.

**Выделение мыла крепкими растворами NaOH.** Все описанные выше опыты были выполнены со слабыми растворами электролитов, причем выделяемое мыло всегда собиралось в нижней части сосуда. Но при некоторых условиях, например, если имеется возможность использовать большие количества крепких щелоков, представляет некоторый интерес производить отсолку таким образом, чтобы получить мыло сверху. Этот метод высолки позволяет совершенно устранить громоздкие и дорогие отстойники, ускорить и удешевить вес процесс выделения мыла. Подобный метод целесообразно применять при комбинировании канифольно-мыльного производства с производством натронной целлюлозы. Поэтому мы провели несколько опытов по высолке мыла крепкими растворами NaOH с выделением мыла вверх. Результаты опытов представлены в табл. 16.

Таблица 16

Концентрация канифоли в г/л	Остается канифоли в растворе после отсолки NaOH при разных температурах в г/л				
	20°	40°	60°	Избыток NaOH при 20°	Процентное отношение к первоначальному содержанию
105 . . . .	47,92	7,14	3,18	3,82	3,64
52,5 . . . .	3,38	2,52	1,55	1,64	3,12
26,25 . . . .	2,05	1,44	0,97	2,01	7,64
13,12 . . . .	1,10	1,71	1,21	1,02	7,76
6,56 . . . .	1,07	0,86	0,63	0,995	15,25



Оказалось, что мыло, полученное таким способом, содержит значительно меньше влаги, чем высолненное вниз и подвергнутое отстаиванию. Полнота выделения даже больше, чем при нижней отсолке. Было опасение, что при этом способе пострадает качество мыла. Но, как показывают определения нерастворимых в петролейном эфире, количество которых является до некоторой степени показателем качества, эти опасения не имеют достаточных оснований (табл. 17).

Таблица 17

Концентрация канифоли в щелоке в г/л	Удельный вес раствора NaOH	Влажность мыла после высолки в процентах	Остаток канифоли в щелоке в г/л	Процент нерастворимых в петролейном эфире в канифоли, выделенной из мыла
105	1,231	37,1	2,36	4,7
52,5	1,210	39,4	2,70	3,8
26,25	1,190	35,7	2,84	4,3
13,12	1,171	44,3	2,60	4,9
6,56	1,152	42,0	2,46	3,46

Дальнейшие определения количества безводной углекислой соды, необходимого для высолки одного литра водного раствора нейтрального канифольного мыла, показали, что расход безводной углекислой соды (в граммах на литр) больше расхода NaCl и меньше расхода NaOH при соответственных условиях (табл. 18).

Таблица 18

Концентрация канифоли в растворах мыла в г/л	Количество граммов безводного $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимое для высаливания одного литра раствора нейтрального мыла при температурах								
	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
236 . . . . .	—	—	—	—	16,5	26,5	28,5	30,0	31,5
118 . . . . .	—	4,3	12,0	25,0	34,5	36,0	37,5	39,0	40,6
59 . . . . .	—	9,5	21,0	33,5	35,0	37,0	38,0	40,0	41,5
29,5 . . . . .	10,5	20,5	44,5	78,5	84,5	86,0	87,5	89,0	90,0
14,75 . . . . .	15,0	22,5	47,0	79,0	92,0	93,0	95,0	96,5	97,0
7,37 . . . . .	17,5	31,0	54,0	84,0	92,5	94,0	95,5	97,0	97,5

Так, например, мы имеем при высолке раствора с концентрацией 105—118 г/л.

	30°	50°
NaOH . . . . .	17,39 г/л	45,03 г/л
$\text{NaCO}_3$ . . . . .	12,0 г/л	34,5 г/л
NaCl . . . . .	10,39 г/л	24,26 г/л



Для раствора с концентрацией 52 г/л

	30°	50°
NaOH . . . . .	48,49 г/л	86,5 г/л
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	21,0 г/л	35,0 г/л
NaCl . . . . .	17,68 г/л	36,4 г/л

Для раствора с концентрацией 26 г/л

	30°	50°
NaOH . . . . .	68,33 г/л	100,34 г/л
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	44,5 г/л	84,5 г/л
NaCl . . . . .	22,5 г/л	40,73 г/л

При высоких температурах эти соотношения сказываются не с такой правильностью. Так, например, при температурах 70° и выше расход безводной углекислой соды на высаливание может быть меньше расхода NaCl.

Для растворов с концентрацией 105 г/л мы имеем:

	70°	80°
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	37,5 г/л	39,0 г/л
NaCl . . . . .	43,33 г/л	69,32 г/л

Для раствора 32° г/л

	70°	80°
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	38,0 г/л	40,0 г/л
NaCl . . . . .	58,0 г/л	69,3 г/л

Канифольное мыло прекрасно растворяется в воде, особенно при повышенных температурах.

Если при 20° в литре растворяется в среднем 39,5 г абсолютно сухого нейтрального мыла, то при 40° растворяется в десять раз больше — 393 г/л (табл. 19).

Таблица 19

Темпера- тура	На 50 см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O растворяет- ся граммов абсолютно сухого нейтрального мыла		Растворяется граммов абсолютно сухого нейтрального мыла на литр		
	1-я проба	2-я проба	1-я проба	2-я проба	Среднее
20° . . . . .	1,8978	2,0580	37,95	41,16	39,55
30° . . . . .	16,7274	16,6043	334,55	332,08	333,31
40° . . . . .	19,9876	19,3274	399,65	386,548	393,10

Вследствие этого выпадение осадков в растворах нейтрального мыла при охлаждении происходит быстро только при концентрации выше 40 г/л. В растворах с меньшими концентрациями обычно



появляется муть молочного цвета, раствор эмульгируется вследствие образования кислого мыла под влиянием гидролиза. Однако как только в растворе появляется избыток свободной щелочи, растворимость мыла сильно изменяется. Если такой раствор подвергать охлаждению, то в некоторый момент наличного количества свободной щелочи оказывается достаточно для высаливания, вследствие чего часть мыла выпадает в осадок. Это и есть так называемое „самосадочное“ мыло. Таким образом, образование самосадочного мыла обязано в основном высаливающему действию свободной щелочи, имеющейся в растворе.

Ниже мы приводим три таблицы, в которых показано, при каких количествах  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  начинается высолка раствора мыла. В этих таблицах точно так же, как и в таблицах полной высолки, помещенных выше, мы наблюдаем те же правильности.

Таблица 20

Концентрация канифоли в растворе мыла в г/л	Количество граммов $\text{NaCl}$ , необходимое для начала высолки одного литра раствора нейтрального канифольного мыла при температурах								
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
236 . . . . .	—	—	—	—	—	4,5	12,5	20,2	26,0
118 . . . . .	—	0,5	3,3	6,2	9,5	14,5	21,5	29,0	34,5
59 . . . . .	—	7,5	9,6	12,5	15,5	19,0	23,5	29,0	—
29,5 . . . . .	10,0	11,6	13,3	15,0	16,8	20,3	24,5	29,0	—

1. Количество электролита, необходимое для начала высолки при одной и той же температуре, растет обратно пропорционально концентрации раствора мыла.

Таблица 21

Концентрация канифоли в растворе мыла в г/л	Количество граммов $\text{NaOH}$ , необходимое для начала высолки одного литра нейтрального канифольного мыла при температурах								
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
236 . . . . .	—	—	—	—	—	3,5	8,3	13,2	18,1
118 . . . . .	—	1,5	3,5	6,0	8,0	12,0	16,5	20,6	25,0
59 . . . . .	—	7,5	9,2	11,1	13,5	15,4	18,6	23,0	—
29,5 . . . . .	7,5	9,8	11,3	13,0	14,8	16,5	20,0	23,8	—

2. С повышением температуры количество электролита, вызывающего начало высолки, возрастает для одного и того же раствора (см. табл. 20—22). Например, при наличии в литре раствора с концентрацией 50 г/л канифоли 9,2  $\text{NaOH}$  при температурах выше 40° мы не заметили никаких признаков осадка, при 40° появляется муть, а при дальнейшем охлаждении происходит постепен-



ное выделение „самосадочного“ мыла. Те же явления мы будем наблюдать в этом же растворе, если вместо 9,2 NaOH в литре раствора будет 9,6 NaCl или 9,0 безводного  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Количество мыла, выпавшего в осадок, зависит от количества свободной щелочи или другого электролита в растворе. Для полного выделения необходимы те же количества электролита, что и при обычной высолке.

Таблица 22

Концентрация канифоли в растворе мыла в г/л	Количество граммов безводного $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , необходимое для начала высолки одного литра раствора нейтрального канифольного мыла при температурах								
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
236 . . . . .	—	—	—	—	—	5,0	11,5	19,5	—
118 . . . . .	—	1,0	3,3	5,8	8,2	13,7	22,0	30,0	—
59 . . . . .	—	6,8	9,0	12,0	15,0	19,1	24,3	30,5	—
29,5 . . . . .	8,3	10,4	12,8	14,9	17,5	21,3	25,5	31,0	—

3. Полнота выделения мыла из раствора была уже указана в таблицах, помещенных выше. Здесь мы приводим две таблицы — 23 и 24 — о выделении мыла из щелоков, полученных при варке осмола

Таблица 23

Э л е к т р о л и т	Полнота высолки мыла из осмола в г/л		
	20°	50°	80°
NaCl . . . . .	24,18	20,37	21,25
NaOH . . . . .	12,41	12,22	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	17,44	27,21	—

Таблица 24

Э л е к т р о л и т	Остаток в г/л при высолке избытком электролита мыла из осмола	
	20°	80°
NaCl . . . . .	3,73	1,28
NaOH . . . . .	12,36	6,29
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ . . . . .	16,74	3,12

В табл. 23 показано количество канифоли, остающейся в растворе, после высолки количествами электролита, указанными в табл. 12, 13 и 18 для соответствующих температур. По поводу цифр, приведенных в табл. 23, прежде всего необходимо заметить, что



количества электролита, указанные в ней для высолки мыла из осмолы, оказываются недостаточными. Количества канифоли, остающейся в растворе, слишком велики, т. е. полнота высолки далеко не достигается.

При высолке избытком электролита (для высолки при 20° были взяты количества, указанные для 80°), количество канифоли, остающейся в надмыльном щелоке, сильно уменьшается (см. табл. 24). При этом высолка при высокой температуре (80° в нашей таблице) происходит с большей полнотой, чем при низкой (в нашей таблице 20°).

Однако, как было уже замечено ранее, стремление к наиболее полному выделению мыла из раствора, не всегда может быть увязано со стремлением получить высококачественное мыло.

О качестве мыла мы судили прежде всего по его внешним признакам: по цвету, вязкости, липкости и пр. Естественно, что эти признаки, позволяющие сделать приблизительную оценку качества мыла, при более точном определении должны быть заменены другими показателями качества мыла, позволяющими сделать более объективную оценку. При этом необходимо отметить, во избежание недоразумений, что в данном случае мы имеем в виду такие признаки качества мыла, которые зависят от способа высолки.

С этой точки зрения для решения вопроса о выборе показателей влияния способа высолки на качество мыла существенное значение имеют следующие моменты:

1. Рассматривая мыло, как коллоид, мы можем ожидать, что при высолке в момент коагуляции мыло адсорбирует на своей поверхности различные посторонние вещества, находящиеся в щелоке; эти вещества при анализе мыла определяются вместе с инкрустами как остаток, нерастворимый в воде и эфире, и являются нежелательными примесями в мыле. Уменьшение или увеличение их количества в мыле, высолоченном различными способами, может служить показателем качества мыла.

2. В зависимости от способа высолки мыло увлекает из раствора большее или меньшее количество продуктов окислительной деградации канифоли, нерастворимых в петролейном эфире, соли которых сами растворимы в концентрированных растворах поваренной соли и щелочей.

Эти продукты являются основной причиной потемнения канифольного мыла. Кроме того, как невысаливаемые, они понижают ценность канифольного мыла, как сырья для мыловаренной промышленности.

Следовательно, количество нерастворимых в петролейном эфире точно так же может служить показателем качества мыла при высолке тем или другим способом.

Руководствуясь указанными критериями, мы произвели ряд определений для выяснения качества мыла в зависимости от способа высолки. Результаты нескольких определений сведены в помещенную ниже таблицу 25.



Таблица 25

Электролит	Количество нерастворимых в воде и эфире в процентах от общего содержания увлекаемых мылом при высолке при температурах		Количество нерастворимых в петролейном эфире в процентах от общего содержания смолы в мыле при высолке при температурах	
	20°	80°	20°	80°
NaOH . . . . .	12,3	37,8	13,9	21,11
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . .	38,3	58,0	11,4	25,3
NaCl . . . . .	67,3	73,3	18,18	25,2
Самосадочное мыло	2,8		7,6	

Примечания. 1. Процент нерастворимых в воде и эфире, увлекаемых мылом, вычислен по отношению к общему их содержанию в щелоке.

2. Процент нерастворимых в петролейном эфире, содержащихся в мыле, вычислен по отношению к общему содержанию смолы.

Судя по этой таблице, „самосадочное“ мыло стоит на первом месте по качеству. В нем меньше всего нерастворимых в воде и эфире и нерастворимых в петролейном эфире. Затем идет мыло, высолненное NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. На последнем месте стоит мыло, высолненное поваренной солью. При этом, независимо от электролита, мыла, высолненные при низкой температуре, лучше мыл, высолненных при высоких температурах. Кроме того, мыло, выделенное при спокойном охлаждении, лучше мыла, выделенного высолкой при перемешивании.

Однако в производственных условиях необходимо выбирать наиболее дешевый и доступный электролит для высолки мыла. В большинстве случаев таковым является поваренная соль, которая и применяется почти на всех канифольно-мыльных заводах для высолки мыла. При этом, как показал опыт Ново-Белицкого завода, удастся получить довольно светлый продукт, если выщелачивание ведется при температуре 70—80° и принимаются меры к облагораживанию щепы.

В заключение отметим, что концентрация электролита и способ высолки мыла весьма значительно влияют на размеры частиц высолненного мыла. Например, при высолке 80 проц. (по канифоли) раствора мыла различными количествами поваренной соли при 20° нами было отмечено, что с повышением количества поваренной соли в растворе величина части цмыла заметно возрастала и вместе с тем увеличивалась скорость их осаждения. Однако осаждение при этом происходило неравномерно: крупные частицы осаждались быстро, а в надмыльном щелоке оставалось значительное количество мелких частиц, которые делали его мутным. Точно такая же картина наблюдалась при введении соли в горячие (90°) растворы, которые затем медленно естественно охлаждались. При этом было отмечено также, что если при низкой (20°) температуре ввести значительный



избыток соли, но сделать это в несколько приемов с постоянным размешиванием, то вне зависимости от количества соли частицы мыла получаются мелкие. Наилучшие результаты в смысле увеличения размеров частиц мыла и ускорения отстаивания были получены нами в том случае, когда в горячий (90°) раствор мыла мы вводили 4—5 проц. поваренной соли, а затем раствор быстро охлаждали в холодильнике до 20°; при этих условиях мыло выделялось в крупных хлопьях, которые в главной массе оседали вниз, а частично собирались слоем на поверхности щелока. Самый раствор при этом оставался прозрачным.

На основании изложенных выше материалов мы пришли к следующим выводам.

1. При высолке канифольного мыла поваренной солью количество ее в растворе следует доводить до 4—5 проц. Остаток смолистых в надмыльном щелоке при этом понижается до 0,4—0,5 % проц.

2. Соль, в виде насыщенного раствора, следует вводить в высаливаемый раствор при температуре 80—90° и после короткого размешивания следует охлаждать растворы в холодильнике до 20°. При этих условиях частицы мыла получаются достаточно крупные. Часть мыла будет при этом плавать на поверхности щелока.

## ОТДЕЛЕНИЕ МЫЛА ОТ ЩЕЛОКОВ

**Отстаивание.** Раствор канифольного мыла после высолки представляет собой грубую суспензию с частицами мыла различной степени дисперсности. Если наблюдать за осаждением мыла при спокойном отстаивании, то легко можно заметить при этом естественное разделение частиц мыла в зависимости от их размеров. В первую очередь осаждаются наиболее крупные хлопья размерами выше 50 микрон; в дальнейшем они образуют нижний, наиболее плотный слой отстоявшегося мыла. Затем отделяется более рыхлый, легко подвижный слой с частицами от 10 до 50 микрон; при высолке старого мыла Плесецкого завода этот слой обычно бывает окрашен в более темный цвет. Наконец, очень долго остаются в надмыльном щелоке взвешенными наиболее мелкие частицы мыла размером до 10 микрон. Длительность процесса отстаивания этих грубых суспензий прежде всего определяется периодом их разложения под влиянием силы тяжести. По закону Стокса наибольшая постоянная скорость опускания, достигаемая под действием одной только силы тяжести, для правильной сферической частицы в жидкой среде, обладающей внутренним трением, выражается формулой:

$$W = \frac{2R^2(D - d)g}{9\eta}$$

где: R — радиус частицы,  
D — плотность частицы,  
d — плотность среды,  
g — ускорение силы тяжести,  
 $\eta$  — коэффициент внутреннего трения среды.



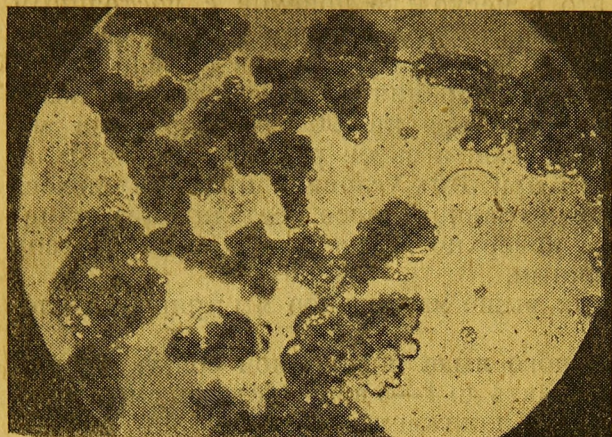


Рис. 10. Свежевысолен-  
ное мыло.

Так как предельная скорость пропорциональна квадрату радиуса частицы, то она должна быстро уменьшаться с увеличением степени дисперсности.

Направление движения частицы определяется знаком разности  $D - d$ , плотности тела и среды. Если плотность тела больше плотности среды, то эта разность, а следовательно и  $W$  имеет знак плюс, и тело падает; в противном случае  $W$  имеет отрицательный знак, и частица тела движется вверх.

Наконец, необходимо отметить, что для применимости закона Стокса существуют верхний и нижний пределы размеров частиц. Выше верхнего предела сопротивление жидкой среды становится пропорциональным не первой степени, а квадрату скорости движения. Критическая величина частиц, выше которой формула Стокса неприменима, лежит около 0,2 мм. Нижний предел имеет место при размерах частиц около 50 миллимикрон, лежащих уже в области коллоидных растворов.

Таким образом, для пользования формулой Стокса в применении к канифольному мылу необходимо знать: 1) размеры частиц канифольного мыла, 2) плотность их, 3) коэффициент внутреннего трения высокоосажденного щелока.

**Размеры частиц.** Определение размеров частиц высокоосажденного канифольного мыла было произведено нами путем непосредственного измерения их с помощью микроскопа и окуляр-микрометра.

Оказалось, что средний диаметр частиц мыла, остающихся в надмыльном щелоке после осаждения главной массы мыла, не превышает 18 микрон. Частицы мыла, оседающие в первую очередь, имеют очень неправильную форму. Они быстро соединяются в хлопья различной величины и формы. Средний диаметр отдельной частицы, входящей в состав хлопьев, колеблется около 90,0 микрон. На рис. 20 представлена микрофотография капли свежевысоленного раствора канифольного мыла. Видны отдельные частицы мыла, группирующиеся в хлопья. На этой фотографии видна линейка



Рис. 21. Надмыльный щелок через час после высолки.



микрометра, цена деления которого при полученном увеличении в 195 раз равна 4 микронам.

На рис. 21 дана микрофотография капли надмыльного щелока, взятой через один час после осаждения главной массы мыла. Увеличение точно так же в 195 раз, и цена деления линейки микрометра — 4 микрона.

Хлопьевидные соединения отсутствуют, и мы наблюдаем только свободновзвешенные отдельные частицы мыла.

**Удельный вес канифольного мыла.** Определение плотности частиц канифольного мыла в высолённом щелоке представляет известные затруднения, так как при высолке мыло получается в виде сильно набухших хлопьев, удельный вес которых отличается от удельного веса сухого мыла и мыла, полученного после отстаивания и отделения от щелока.

Надо полагать что удельный вес мыла, отделенного от щелока продолжительным отстаиванием, будет больше удельного веса частиц мыла в отсолённом щелоке. Средний удельный вес из нескольких определений для мыла с влажностью 35-36 проц. был найден равным  $d_{20} = 1,151$ . Определение производилось с пикнометром на  $50 \text{ см}^3$ . Мыло предварительно было доведено нагреванием до состояния однородности, после чего была взята навеска для заполнения пикнометра.

С другой стороны, был применен такой метод. От шести до десяти пробирок с раствором канифольного мыла высаливались все возрастающими количествами крепкого (26 проц.) раствора NaOH. После отстаивания мыло в первых пробирках оказывалось внизу, в последних — над щелоками. В одной или двух средних пробирках мыло оставалось во взвешенном состоянии, т. е. удельный вес мыла оказывался равным удельному весу раствора. После отстаивания из каждой пробирки были взяты пробы щелока для определения удельного веса. В качестве примера приводим одну из полученных таким образом таблиц (26).



Таблица 26

Распределение осадка мыла в зависимости от удельного веса щелока при высолке

№№ проб	Удельный вес щелока	Распределение осадка
1 . . . . .	1,0926	Осадок на дне
2 . . . . .	1,1064	„
3 . . . . .	1,1155	„
4 . . . . .	1,1292	„
5 . . . . .	1,1349	Частицы мыла во взвешенном состоянии
6 . . . . .	1,1575	Осадок над щелоком
7 . . . . .	1,2003	„

Из целого ряда опытов было найдено, что хлопья мыла остаются во взвешенном состоянии при среднем удельном весе щелока  $d_{20} = 1,143$ . Следовательно, этот последний удельный вес и можно принять с большим основанием за удельный вес частиц мыла при подсчете скорости их осаждения.

**Коэффициент внутреннего трения жидкости.** Коэффициент внутреннего трения в абсолютных единицах может быть просто вычислен, если известна относительная вязкость жидкости. С этой целью нами были произведены измерения вязкости нескольких проб надмыльного щелока. Определения производились с помощью вискозиметра В. Оствальда. Средние результаты трех определений даны в табл. 27.

Таблица 27

Вязкость надмыльного щелока

Показатели	Температура жидкости							
	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
Вязкость в санти-пуазах . . . . .	1,830	1,47	1,217	1,07	0,961	0,886	0,838	0,785
Коэффициент внутреннего трения в абсолютных единицах . .	0,0183	0,0147	0,01217	0,0107	0,0096	0,00886	0,00838	0,00785

**Предельная скорость осаждения частиц высолненного мыла.** На основании приведенных выше результатов измерений можно по формуле Стокса подсчитать предельную скорость осаждения частиц высолненного канифольного мыла.

Примем  $R = 90$  микронам,  $D = 1,143$ ,  $d = 1,075$ ,  $\eta = 0,0147$ . Тогда



$$W = \frac{2 R^2(D-d)g}{g \eta} = \frac{0,009^2(1,143 - 1,075) \cdot 981.2}{0,0147.9} = 0.081 \text{ см/сек.}, \text{ или}$$

$$48,6 \text{ мм/мин.}$$

Соответственно для наиболее мелких частиц с диаметром 32 микрона найдем.

$$W_2 = \frac{2.0,0016^2(1,143 - 1,075) \cdot 981}{9 \cdot 0,0147} = 0,00258 \text{ см/сек.}, \text{ или } 1,548 \text{ мм/мин.}$$

Интересно сравнить эти вычисленные скорости с результатами непосредственных наблюдений, приведенными в табл. 28.

Таблица 28

№№ опытов	Концентрация раствора мы- ла в г/д	Температура в градусах	Удельный вес отслоенного щелока	Весь путь, пройденный частицами мы- ла, в мм	Время наблюдения в минутах от начала опыта										
					2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22
					Наблюденная скорость в мм/мин.										
1	50	40	1,045	750	40	42	46	44	39	25	12	8	7	5	4
2	60	53	1,038	750	43	62	65	53	47	29	22	15	13	10	8
3	100	54	1,045	750	22	26	33	35	30	18	14	11	10	9	6

Как видно из этой таблицы, максимальная скорость осаждения достигается не сразу, а через некоторое время. В дальнейшем, по мере сгущения оседающего облака, скорость падения постепенно замедляется. В наших опытах главная масса хлопьев высоколенного мыла оседала за 30 мин. на 750 мм (высота сосуда была 800 мм). После осаждения главной массы в надмыльном щелоке еще в продолжение 6-7 часов оставались более мелкие взвешенные частицы мыла.

**Непрерывное отстаивание.** Вопрос о конструкции отстойников для отделения мыла от щелоков является весьма немаловажным при проектировании канифольномыльных заводов. На существующих предприятиях обычно применяются индивидуально работающие отстойники цилиндрической формы с нижней конической частью, в которой собирается и уплотняется осевшее из высоколенного щелока мыло. Неудобство этих отстойников заключается прежде всего в том, что для своего размещения они требуют больших площадей в производственных зданиях. Помимо того, обслуживание их (залив щелока, слив надмыльных щелоков и мыла) крайне неудобно и трудно поддается механизации.

Поэтому давно уже мысль проектировщиков была направлена в сторону подыскания более рациональной конструкции. В част-



ности предполагалось использовать тип непрерывно и полунепрерывно действующих отстойников, успешно работающих в других отраслях народного хозяйства, например, при очистке сточных вод, нефти и пр.

Однако отсутствие необходимых данных для расчета такого рода отстойников в применении к канифольному мылу, а также отсутствие опытных данных, тормозили внедрение непрерывно действующих отстойников в канифольно-мыльном производстве.

Приведенные выше данные наших опытов по измерению величины частиц высолненного мыла, определение коэффициента внутреннего трения надмыльного щелока, а также опытная проверка применимости формулы Стокса к суспензиям канифольного мыла позволяют произвести необходимые расчеты при проектировании подобного типа аппаратов.

Как известно, при подобных расчетах наибольшее значение имеет определение длины  $l$  осадочного резервуара, обеспечивающей возможность падения до дна частиц выбранного диаметра, обладающих предельной скоростью  $W$ , вычисленной по формуле Стокса.

Если мы определим скорость течения жидкости в резервуаре по формуле<sup>1</sup>:

$$U = \frac{Q}{bh}, \dots \dots \dots (1),$$

где:  $Q$  — число куб. метров жидкости, поступающей в резервуар,

$b$  — ширина резервуара,

$h$  — глубина " "

то время пребывания жидкости в резервуаре будет равно:

$$t = \frac{l}{v}, \dots \dots \dots (2),$$

где:  $l$  — длина резервуара,

$v$  — скорость течения.

С другой стороны, необходимое время пребывания  $t$  до осаждения всех частиц на дно составит:

$$t = \frac{h}{w}, \dots \dots \dots (3),$$

где:  $h$  — глубина резервуара,

$w$  — предельная скорость падения.

---

<sup>1</sup> Фокин. „Обработка жидкостей“, стр. 36.



Сопоставляя уравнение (3) с уравнением (2), найдем:

$$\frac{h}{w} = \frac{1}{v},$$

откуда  $l = \frac{hv}{w} \dots \dots \dots (4).$

Нами в лабораторных условиях была испытана небольшая модель непрерывно действующего отстойника размерами  $20 \times 20 \times 50$  см с 10 вертикальными перегородками. При поступлении в резервуар  $150 \text{ см}^3$  щелока в минуту (т. е. при скорости около 4,6 мм/мин. жидкость выходила из отстойника почти чистой.

Эти результаты дают возможность приступить к испытанию укрупненных моделей подобных аппаратов в заводских условиях.

**Уплотнение мыла при отстаивании.** Канифольное мыло, отделенное от щелока в отстойниках, еще продолжительное время выделяет из себя жидкость (явление синерезиса). Зачастую в бочке, отправленной с завода потребителю, оказывается значительное количество щелока. Поэтому в некоторых проектах предлагается устраивать специальные уплотнители для канифольного мыла<sup>1</sup>.

Поэтому представлялось небезынтересным проследить за процессом выделения щелока из высоленного мыла и определить конечную его влажность после длительного отстаивания и повторного отделения выделившегося щелока. С этой целью нами были проведены два опыта.

В обоих случаях мы взяли по  $460 \text{ см}^3$  раствора канифольного мыла, содержавшего 50 г канифоли. Для высолки к раствору добавлялось 20 г сухой поваренной соли. После тщательного перемешивания раствора и полного растворения добавленной соли щелок оставлялся в покое на три дня. В это время производились только ежедневные измерения объема осевшего мыла.

Затем мы осторожно удаляли надмыльный щелок, а мыло оставляли для дальнейшего отстаивания. После этого в течение пяти дней мы производили измерения количества выделившегося щелока, который каждый раз после этого удаляли. Через пять дней после отделения мыла от щелока оно перестало выделять измеримые количества жидкости. Определение влажности показало в первом опыте 34,87 проц. воды, во втором — 36 проц.

Эти опыты позволяют установить, что с помощью различного рода уплотнителей возможно будет получить мыло с влажностью не ниже 35-36 проц.

**Отделение мыла центрофугированием.** Отделение мыла от щелков путем отстаивания сопряжено с необходимостью иметь резервуары большой емкости и требует много времени для своего

---

<sup>1</sup> Подобный уплотнитель построен на Плесецком заводе инж. И. И. Краснополовым. Более сложный уплотнитель предусмотрен в проекте Ижевского завода, разработанном инж. Д. И. Кофановым и Максудовым.



завершения. Кроме того, после отстойников мыло обычно получается с содержанием до 50 проц. влаги и требует дополнительной обработки во всякого рода уплотнителях.

Поэтому некоторые проектировщики<sup>1</sup> предлагают использовать для отделения мыла центрофуги. К сожалению, мы не имели возможности произвести испытание наиболее пригодной для этой цели центрофуги Яна и были вынуждены поневоле ограничиться производством некоторых опытов с обычной периодически действующей центрофугой. При этом мы себе ставили лишь две задачи: 1) определить возможную полноту отделения мыла и 2) определить минимальную влажность отделенного таким образом мыла.

При этом оказалось, что вполне возможно достигнуть высокой степени полноты отделения мыла. В среднем по целому ряду опытов оказалось, что в отделяемом щелоке остается не больше 1 проц. смолистых веществ.

Влажность отделяемого мыла колебалась, в зависимости от продолжительности обработки и числа оборотов центрофуги, от 35 до 42 проц. при 7 000 об./мин<sup>2</sup>; обработка в течение пятнадцати минут давала мыло с влажностью 35—36 проц. При меньшем числе оборотов центрофуги влажность возрастала.

Однако обычный тип центрофуги оказывается мало пригодным для постоянной работы, так как при этом возникают большие затруднения с выгрузкой мыла. Поэтому испытание центрофуги Яна остается очередной задачей исследовательской работы в этой области.

## **ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА, ВЫДЕЛЯЕМЫЕ ИЗ ОТРАБОТАННОГО ЩЕЛОКА<sup>3</sup>**

Для анализа был взят надмыльный щелок от варки щепы при 100° с 3 проц. NaOH в количестве 1 л. Выделившиеся после обработки этого раствора 5 проц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> смолистые вещества были извлечены эфиром. После отделения эфирного раствора и водного слоя остался слой, состоящий из хлопьевидных веществ, нерастворимых в воде и эфире.

Эфир из эфирной вытяжки был отогнан и остаток в колбе обработан водяным паром. В полученном дистилляте найдены муравьиная и уксусная кислоты. Уксусная кислота определена по реакции образования уксусно-этилового эфира; муравьиная — по реакции выделения металлического серебра из его солей при нагревании.

Полученные после отгонки эфира смолистые вещества не растворялись в бензине и петролейном эфире ни на холоду, ни при нагревании.

<sup>1</sup> См, например, проект группы студентов Лесотехнической акад. (Филатов В. Иванов, Плотников, Араканцев и Челпанова).

<sup>2</sup> В нашем распоряжении имелась центрофуга с диаметром барабана в 15 см.

<sup>3</sup> Опытная часть выполнена совместно с З. И. Челпановой.



Проба с уксусным ангидридом и серной кислотой (реакция Моравского) дает темнофиолетовое окрашивание.

Вес смолистых веществ в литре . . . . .	14,45 г
Кислотное число . . . . .	151 г
Число омыления . . . . .	170 г

Нерастворимый в воде и эфире осадок имеет темнокоричневый цвет. После высушивания частично растворяется в этиловом спирте. Всего получено из литра 0,64 г.

В части, нерастворимой в этиловом спирте, определялись пентозаны по Толленсу. Найдено пентозанов — 0,0304 г/л.

Сжигание вещества, нерастворимого в спирте, дало (в проц.):

1) С — 52,87	2) С — 53,29
Н — 5,55	Н — 5,46

Часть осадка, растворившаяся в спирте, была обработана уксуснокислым свинцом. Выпал осадок свинцовых солей шоколадного цвета. Осаждение было полное. Этот осадок целиком растворялся в ледяной уксусной кислоте и затем при разбавлении водой снова выпадал.

Вначале выпадал темный осадок, а через некоторое время при стоянии — светлый (в г):

Количество темного осадка —	2,6429
„ „ светлого „ —	0,5298

Качественная проба показала наличие в темном осадке пентозанов; при количественном определении пентозанов оказалось 0,0231 грамм.

Сжигание темного осадка дало (в проц.):

1) С — 62,38	2) С — 61,75
Н — 5,57	Н — 5,84

Сжигание светлого осадка дало (в проц.):

1) С — 57,16	2) С — 57,48
Н — 5,67	Н — 5,61

Предварительные качественные определения показали наличие в водном слое муравьиной, уксусной и ряда высших жирных кислот.

Количественные определения дали (в г/л):

Муравьиной кислоты . . . . .	0,0473
Уксусной и высших жирных кислот . . . . .	0,455

Муравьиная кислота определялась по реакции выделения металлического серебра из его солей. Для определения уксусной и других высших жирных кислот мы пользовались методом Виндиша.

Прозрачный водный слой при нагревании теряет свою прозрачность, буреет и принимает коллоидальное состояние. После отгонки



дистиллята для определения уксусной кислоты, масляной и высших жирных кислот содержащее в колбе осаждалось  $\text{BaCl}_2$  для освобождения от серной кислоты, и раствор фильтровался.

Фильтрат (Б) выпаривался на песчаной бане, сухой остаток экстрагировался спиртом. Эта спиртовая вытяжка (А) выпаривалась, и сухой остаток сжигался.

Получено сухого остатка 5,465 г. Результат сжигания:

- 1) С — 48,08 проц.      2) Н — 6,02 проц.

Остаток от осаждения раствора хлористым барием обрабатывался на фильтре слабой соляной кислотой для выделения органических кислот. Фильтрат (С), окрашенный в желтый цвет, выпаривался. Сухой остаток экстрагировался спиртом. Спиртовая вытяжка имела нейтральную реакцию.

Сухой остаток сжигался. Получено остатка — 1,575 г. Результат сжигания: С — 24,61 проц., Н — 4,61 проц.

Подводя итоги всему изложенному выше, мы можем сказать следующее:

1. Остающиеся в надмыльных щелоках невысаливаемые смолистые вещества являются продуктами окисления канифоли; именно эти вещества служат причиной потемнения канифольного мыла. Поэтому нет смысла стремиться извлечь возможно больше этих смолистых веществ из щелока вместе с мылом. Они должны быть выделены из щелоков отдельно.

2. Среди продуктов побочных реакций в надмыльном щелоке мы имеем муравьиную, уксусную и ряд других высших жирных кислот, но количество их невелико и едва достигает 0,05 проц.

3. Помимо этих кислот, в щелоках имеется ряд нелетучих кислотных продуктов, растворимых в воде, ближе не исследованных.

4. Продукты, нерастворимые в воде и эфире, по своему химическому характеру очень напоминают гумусовую и гуматамеляновую кислоты, что подтверждается результатами сжигания.

5. В нерастворимом в воде и эфире остатке содержится некоторое количество пентозанов.

6. В этом же остатке обнаружено наличие дубильных веществ.

7. Общее количество всех веществ, содержащихся в щелоке, можно представить в следующей таблице:

1. Нерастворимые в эфире и воде:	<div> <div> нерастворимые в спирту — 0,64 г/л  растворимые в спирту — темного цвета — 2,6429 г/л  — 0,5293 г/л </div> </div>
Муравьиная кислота . . . . .	— 0,0473 г/л
Уксусная и прочие кислоты . . . . .	0,455 г/л
Нелетучие кислые продукты . . . . .	1,575 г
Итого . . . . .	5,8900 г
Смолы . . . . .	14,4560
Всех органических веществ . . . . .	20,34 г



## VI. ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ КАНИФОЛЬНОГО МЫЛА ОСВЕТЛЕНИЕ

Вопрос о причинах потемнения канифоли был уже освещен в работе Постовского и Титова<sup>1</sup>. Названные авторы на основании работ Фариона и Аскана пришли к выводу, что причиной потемнения канифоли являются продукты окислительной деградации абиетиновой кислоты, выделенные впервые Асканом и названные им „колофеновыми кислотами“.

Имея в виду выводы Аскана и названных выше авторов и желая осветить этот вопрос по отношению к канифольному мылу, мы поставили несколько опытов, краткое описание которых приводим ниже.

**Опыт 1.** В нашем распоряжении были образцы порошков живичной канифоли, различное время стоявшие на воздухе. В этих образцах было определено содержание нерастворимых в петролейном эфире, количество которых было найдено от 13,5 до 46,3 проц.

Все эти образцы были омылены раствором  $\text{NaOH}$ , и из полученных растворов выделены мыла высаливанием 26 проц. раствором  $\text{NaCl}$ . Полученные осадки имели тем более темную окраску, чем больший процент нерастворимых в петролейном эфире был в исходной канифоли.

**Опыт 2.** 0,5 л нейтрального 35-проц. раствора живичного канифольного мыла подвергнуты нагреву в автоклаве под давлением 4 атм. Пробы были взяты через час. Каждая проба высаливалась 26-проц. раствором  $\text{NaCl}$ .

Окраска полученных таким образом осадков канифольного мыла оказалась тем более темной, чем дольше мыло подвергалось нагреву.

**Опыт 3.** По сравнению с опытом 2 было изменено только одно условие: в автоклав было добавлено такое количество  $\text{NaOH}$  к раствору мыла, чтобы получился 4-проц. раствор  $\text{NaOH}$ .

Когда были взяты и высолены все пробы, то оказалось, что потемнение мыла идет в щелочной среде в несколько раз быстрее; например, 1 проба опыта 3 имела такую же окраску, как и проба 4 опыта 2.

**Опыт 4.** Было приготовлено мыло из чистой абиетиновой кислоты. Оно имело совершенно белую окраску и при хранении на воздухе не темнело.

Затем были приготовлены образцы мыла из абиетиновой кислоты, подвергнутой в расплавленном состоянии воздействию кислорода воздуха в течение различного времени. Оказалось, что, чем дольше нагревалась абиетиновая кислота, чем сильнее она была окислена, тем темней получалось мыло.

---

<sup>1</sup> Постовский и Титов. „Исследование щелочного способа получения канифоли из осмола“. Журн. хим. пром. 1929 г., № 2.



Эти опыты окончательно убедили нас, что причиной потемнения канифольного мыла являются продукты окисления абиетиновой кислоты, главным образом колофеновые кислоты Аскана.

По Аскану, эти кислоты нерастворимы в петролейном эфире, натриевые и калиевые их соли хорошо растворимы в крепких растворах поваренной соли и щелочей, кальциевые и бариевые соли растворимы в воде. Эта характеристика вполне отвечает тому, что мы обнаружили выше по отношению к смолистым веществам, выделенным из надмыльного щелока. Поэтому, вполне естественно, явилось предположение, что, подвергая мыло повторной высолке, мы сможем освободиться от этих окисленных частей.

Первые же опыты целиком подтвердили это предположение, причем оказалось, что повторная высолка щелочами дает лучший эффект, чем повторная высолка поваренной солью, с которой осветление идет медленней. Наилучшим приемом оказался следующий.

Мыло растворяется при нагревании в 4-проц. растворе  $\text{NaOH}$ , затем раствор охлаждается, и мыло под влиянием избытка щелочи высаливается. Обычно бывает достаточно повторить высолку два раза, чтобы получить светлое мыло из очень темного продукта.

Однако на данном этапе задача не может считаться окончательно решенной, так как осветленное мыло вновь темнеет, если его хранить в жидком состоянии. Если же мыло высушить, то цвет его сохраняется длительное время.

## **СУШКА КАНИФОЛЬНОГО МЫЛА ПО МЕТОДУ РАСПЫЛЕНИЯ<sup>1</sup>**

Как показали наши наблюдения, даже после десятидневного отстаивания с постоянным удалением выделяющего щелока в мыле остается еще от 30 до 35 проц. влаги. Обработкой мыла на центрифуге также не удается достигнуть содержания воды в мыле ниже 30 проц. Повидимому, 35-процентная влажность есть тот предел, ниже которого вряд ли удастся пойти, применяя механические методы удаления щелока.

Поэтому уже давно делаются попытки удалить излишек влаги путем сушки. На канифольномыльных заводах в Западной Сибири сушат канифольное мыло в открытых чашах. При таком способе сушки канифольное мыло по мере удаления влаги постепенно, слой за слоем, осаждается на дне выпарной чаши. По мере выделения мыла дальнейшая выпарка сильно замедляется вследствие плохой теплопроводности выделившихся слоев.

Другой отрицательной стороной этого способа является громоздкость необходимого оборудования (выпарные чаши, нагревательные элементы и пр.) и трудность механизации процесса выгрузки сухого мыла и его упаковки.

---

<sup>1</sup> Эта глава написана совместно с С. Я. Коротовым и А. С. Немкиным.



В поисках более удовлетворительного метода сушки в Ленинградском научно-исследовательском лесохимическом институте была сделана попытка получить канифольное мыло в виде порошка. С этой целью была использована опытная установка системы инженера Иванченко на Невском мыловаренном заводе, работающая по методу распыления.

Результаты этого опыта мы излагаем ниже.

Сушилка системы инженера Иванченко (рис. 22) состоит из камеры размером  $1,5 \times 5 \times 7$  м, обитой внутри и снаружи листовым железом; между листами находится слой 160 мм изоляционного материала толщиной 150 мм. В нижней части камеры имеются четыре приемника конической формы для высушенного материала.

Горячий воздух поступает в камеру через два отверстия в нижней части и отсасывается из верхней части камеры через фильтры. Навстречу горячему воздуху сверху вниз движется распыленный высушиваемый материал. В струе горячего воздуха он обезвоживается и собирается в нижней части камеры в приемных конических бункерах. Наиболее легкие частицы уносятся потоком воздуха и задерживаются в фильтрах.

Фильтрующие устройства имеются с обеих сторон камеры и состоят каждое из 6 матерчатых рукавов диаметром в 285 мм. Задерживаемый фильтром материал падает вниз и по наклонной плоскости подается в нижнюю часть камеры. Наиболее важной частью установки является распылительное устройство. Оно состоит из шайбы диаметром 140 мм, вращающейся на полой оси со скоростью 15 000 об./мин. По окружности шайбы расположены 8 отверстий внутренних каналов, по которым распыляемое вещество выбрасывается из центра шайбы, под давлением до 15 атм. При этом, благодаря быстрому вращению шайбы, происходит распыление подаваемого вещества. Шайба вращается мотором 1,7 НР.

Нагрев нагнетаемого воздуха осуществляется двумя парами калориферов обычного типа, расположенными перед нижними входными отверстиями. Температура воздуха сразу же за калориферами 95—100°. Для нагнетания и отсасывания воздуха имеются два вентилятора завода „Кооператор“: № 1026—12½ и № 1047—12½. Оба вентилятора работают от одного мотора мощностью 5 НР.

Высушиваемый материал перед подачей его на шайбу предварительно подогревается и фильтруется через медную сетку.

Для первого опыта нами было использовано натуральное канифольное мыло Плесецкого завода. Вследствие продолжительного хранения в открытых бочках оно приобрело темно коричневую, почти черную окраску. Анализ пробы этого мыла дал следующие результаты (в проц.):

Влаги . . . . .	42
Смоляных кислот . . . . .	44,6
Скипидара . . . . .	следы
Нерастворимых в эфире . . .	4,52



Перед подачей на шайбу это мыло было разогрето острым паром 60°, причем влажность его повысилась с 42 проц. примерно до 62 проц. за счет сконденсировавшегося пара.

Скорость подачи была установлена в 15 л/час. Остальные условия опыта:

Температура входящего воздуха . . . . .	18°—19°
Влажность входящего воздуха . . . . .	72%
Температура воздуха после калориферов . . . . .	100°
„ в средней части камеры . . . . .	66°
„ в верхней части камеры . . . . .	73°
Относительная влажность выходящего воздуха . . . . .	9%
Температура выходящего воздуха в отводящем воздухопроводе . . . . .	60°
Скорость воздуха в отсасывающей трубе . . . . .	21—22,1 м/сек.
Скорость воздуха в камере . . . . .	0,225 м/сек.

В результате опыта в верхней части камеры был получен черный порошок, сильно гигроскопичный, отличающийся значительной липкостью. В нижней части камеры собиралась липкая масса не вполне высушенного мыла.

Анализ черного порошка, собранного в верхней части камеры, показал содержание в нем (в проц):

Влаги . . . . .	2
Канифоли . . . . .	77,26
Нерастворимых в эфире . . . . .	7,95
Общее содержание щелочи . . . . .	9,78
Поваренной соли . . . . .	1,3
Потери . . . . .	1,71

---

100

Расход пара составил 200 кал./ч.

Для второго опыта канифольное мыло Плесецкого завода было подвергнуто осветлению. С этой целью оно было при нагревании растворено в 5-проц. растворе NaOH. После охлаждения полученного раствора на дне сосуда отсело значительно более светлое мыло желто-коричневого цвета. Полученное таким образом канифольное мыло было использовано для дальнейших опытов.

Результаты анализа образца этого мыла (в проц.):

Влаги . . . . .	62,5
Канифоли . . . . .	31,10
Нерастворимых в эфире . . . . .	0,46
Общее содержание щелочи . . . . .	4,60
Поваренной соли . . . . .	0,17
Потери . . . . .	1,17

---

100

Условия второго опыта:

Температура забираемого вентилятором воздуха . . . . .	18—19°.
Относительная влажность этого воздуха . . . . .	72%
Температура воздуха после калориферов . . . . .	100°
„ в средней части камеры . . . . .	66—70°



Температура воздуха в верхней части камеры . . .	78—80°
"      в отводящем воздуховоде . . . . .	30°
Относительная влажность этого воздуха . . . . .	10°
Скорость воздуха в отсасывающей трубе . . . . .	20,6 м/сек.
Расход воздуха. . . . .	5 250 м <sup>3</sup> /час (сух. возд.)
Средняя скорость воздуха в камере. . . . .	0,225 м/сек.
Скорость подачи мыла. . . . .	30—20 л/час
Расход пара. . . . .	200 кг

На этот раз сразу был получен желтый порошок сухого мыла. Работа продолжалась непрерывно три часа, и за это время было получено свыше 50 кг порошка.

Анализ образца дал следующие результаты (в проц.):

Влаги. . . . .	3
Канифоли. . . . .	82
Нерастворимых в эфире. . . . .	1,23
Общее содержание щелочи. . . . .	12,08
Поваренной соли. . . . .	0,4
Потери. . . . .	1,19 (100%)

Этот порошок отличается меньшей гигроскопичностью. В бумажной упаковке он находился во влажном воздухе длительное время без заметного изменения своих свойств. Цвет порошка тот же, что и цвет исходного мыла. Таким образом при сушке белого мыла должен получаться совершенно белый порошок.

Таким образом вопрос о возможности получения сухого канифольного мыла в порошкообразном состоянии, достаточно устойчивого на воздухе при хранении, на установке заводского типа был решен в положительном смысле. Оказалось возможным получать очень светлый порошок.

На основании полученных при этом опытных данных можно теперь же сделать некоторые выводы об экономической эффективности сушки канифольного мыла и о конструкции сушильных установок.

Прежде всего необходимо отметить, что светлое канифольное мыло, полученное с применением углекислой соды или осветленное повторной высолкой из раствора углекислой соды, может непосредственно продаваться в качестве стирального порошка (в этом случае к порошку канифольного мыла можно добавлять значительные количества свободной углекислой соды). Опыты стирки белья сухим мылом дали удовлетворительные результаты.

С этой точки зрения сушка канифольного мыла имеет значение для всех заводов независимо от расстояния их от места потребления их продукции.

Особо стоит вопрос о тех заводах, которые работают с едким натром и свою продукцию поставляют мыловаренной промышленности. В этом случае расстояние завода от потребителя может иметь решающее значение. Если канифольно-мыльный завод и мыловаренный завод-потребитель расположены недалеко друг от друга, то экономический эффект от сушки может оказаться небольшим.



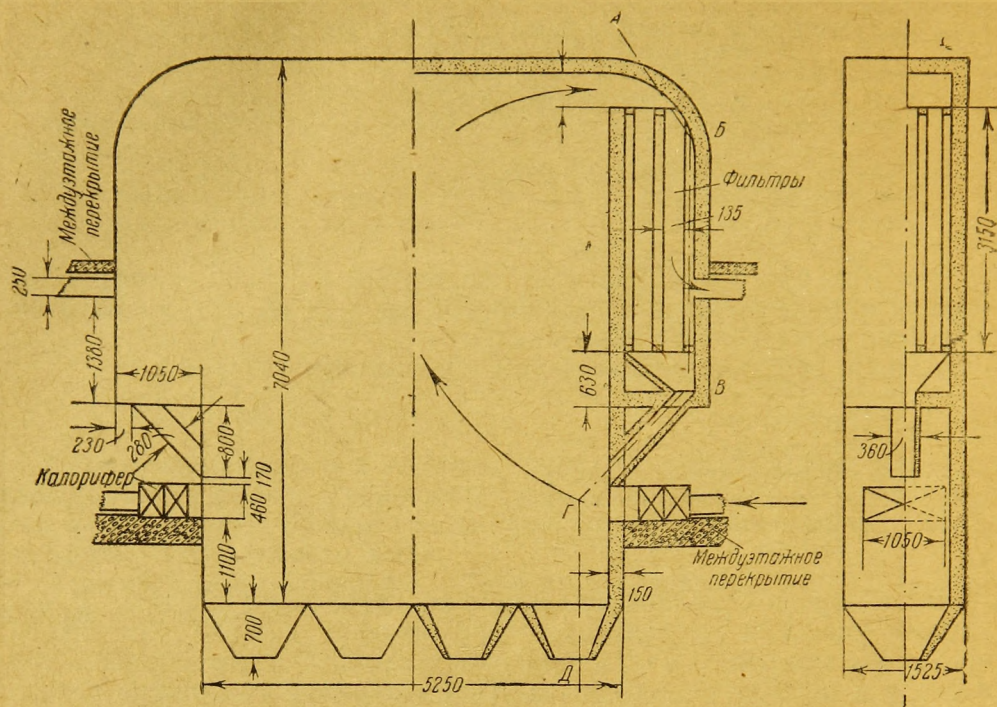


Рис. 22. Камера распылительной сушильной установки системы инж. Иванченко на Невском мыловаренном заводе.

Другое дело, если мы возьмем такой завод, как Плесецкий, поставляющий свою продукцию ленинградским мыловаренным заводам. В этом случае, как показывает примерный расчет, эффект может оказаться значительным.

Расход пара на установке инженера Иванченко в наших опытах составил 14 кг на 1 кг сухого мыла.

При современной высокой стоимости технологического пара эта статья расхода представляется весьма заметной величиной в общей калькуляции стоимости сушки. Однако при использовании топочных газов из заводской котельной, что вполне возможно, этот расход совершенно отпадает.

В конструктивном отношении распылительная установка системы инженера Иванченко в том виде, как она осуществлена на Невском мыловаренном заводе, для сушки канифольного мыла не вполне подходит. Она слишком громоздка, обладает малой производительностью при работе на канифольном мыле (всего 25—30 л/час), а следовательно, и низким К. П. Д. (коэффициент полезного действия). В наших опытах К. П. Д., вычисленный по общему расходу топлива, едва достигал 0,06.

Теоретический расчет процесса сушки, произведенный, исходя из условий установки, показал полное совпадение с опытными данными в отношении производительности и К. П. Д. На основании



этого теоретического расчета можно заключить, что К. П. Д. установки инженера Иванченко при работе на канифольном мыле не может быть значительно повышен без ущерба для качества конечного продукта, т. е. при подаче больше 25—30 л/час сухой порошок не может быть получен.

С точки зрения компактности, высокой производительности, дешевизны оборудования и простоты обслуживания наибольший интерес представляло бы испытание для сушки канифольного мыла сушилки инженера Лебедева.

## VII. КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА

Считаем полезным привести методику анализов исходных материалов и конечных продуктов, которой мы неоднократно пользовались и которая в значительной части была разработана нами в лаборатории канифольно-скипидарного производства Лесотехнической академии. Достаточно подробное изложение этой методики дает возможность использовать ее при контроле производства.

В заводской практике обычно приходится иметь дело с анализами: 1) осмола, 2) щелоков, 3) отработанной щепы, 4) канифольного мыла.

Этой последовательности мы будем придерживаться в нашем изложении.

Анализа скипидара мы при этом не касаемся, поскольку он обычно ведется по принятому стандарту терпентинного масла.

### АНАЛИЗ ОСМОЛА<sup>1</sup>

**Определение содержания канифоли.** Навеску опилок около 25 г помещают в гильзу и подвергают экстракции эфиром в аппарате Сокслета емкостью в 250 см<sup>3</sup>. Экстракцию ведут 2 часа, причем число переливаний должно быть не менее 7. Эфирный раствор переносят в плоскодонную взвешенную колбу емкостью в 250 см<sup>3</sup> и из раствора отгоняют эфир на водяной бане. После этого из остатка летучие части отгоняют водяным паром до полного исчезновения в переходящем дистилляте следов масла.

Полученные нелетучие с водяным паром вещества после охлаждения отделяют от сконденсировавшейся воды сливанием ее через бумажный фильтр. Фильтр промывают эфиром; эфиром же промывают и стеклянную трубку, проводящую пар в колбу.

Оба эфирных раствора присоединяют к твердому остатку в колбе, после чего эфир отгоняют на водяной бане и остаток в колбе высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°—110° до полной прозрачности получаемой канифоли (3-4 часа).

<sup>1</sup> По проекту стандарта осмола.



**Определение содержания сухой древесины.** Гильзу с проэкстрированными опилками загружают в широкогорлую колбу Эрленмейера емкостью в 300 см<sup>3</sup> и нагреванием на кипящей водяной бане удаляют остатки эфира. Затем гильзу с опилками слегка просушивают в сушильном шкафу, чтобы опилки не приставали к бумаге, после чего опилки переносят количественно в стаканчик для взвешивания, в котором и доводят до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 105°—110° в продолжение, примерно, 3-4 часов.

**Определение содержания воды.** Определение содержания воды в опилках, взятых из средней пробы, производят перегонкой их со скипидаром или с ксилолом, пользуясь сборником типа Дина и Старка на 20 см<sup>3</sup> с делениями до 0,1 см<sup>3</sup>. Колбу помещают на песчаную баню или воронку Бабо. Вычисление процентного содержания воды А производят по формуле:

$$A = \frac{100 \cdot B}{H},$$

где: В — количество см<sup>3</sup> воды, отогнанной со скипидаром  
Н — навеска из опилок в граммах.

**Определение содержания скипидара.** В круглодонную колбу емкостью в один литр загружают 26 г опилок, взятых от средней пробы. Опилки заливают 125 см<sup>3</sup> 1,5 проц. водного раствора NaOH<sup>1</sup>. Колбу нагревают на воронке Бабо и дестиллят в количестве 50 см<sup>3</sup> через прямой холодильник Либиха собирают в бюретки на 75 см<sup>3</sup> с делениями в 0,1 см<sup>3</sup>. Объем отогнанного масла фиксируется отсчетами делений бюретки, процентное содержание скипидара определяется по формуле:

$$C = \frac{100 \cdot v \cdot d}{l},$$

где l — навеска опилок,  
v — объем масла.  
d — удельный вес масла.

## АНАЛИЗ ЩЕЛОКОВ

При анализе щелоков 100 см<sup>3</sup> щелока помещают в делительную воронку и в дальнейшем поступают, как указано при описании анализа мыла.

Кроме того, в щелоке определяется содержание свободной щелочи. При необходимости получить быстрый ответ можно поступить так: 5 см<sup>3</sup> щелока растворяют в 100 см<sup>3</sup> 60-проц. спирта и титруют

<sup>1</sup> Для устранения пенообразования в колбу бросают небольшой кусочек парафина.



0,1 — п НСl с фенолфталеином до первого исчезновения розового окрашивания. Если первоначальный раствор сильно окрашен, количество спирта может быть увеличено. Расход кислоты показывает количество свободной едкой щелочи плюс половинное количество карбоната. Таким образом этот метод не дает вполне точных результатов, если попутно не производится определение углекислой щелочи. Количество последней может быть определено, если улавливать выделяющуюся при разложении щелока углекислоту в кали-аппарате Гейслера<sup>1</sup>.

Однако во многих случаях можно ограничиться только одним титрованием. Более точно количество свободной щелочи может быть определено при систематическом ходе анализа щелока (см. анализ мыла). Для этого необходимо произвести дополнительные определения:

1. Оставшиеся на фильтре нерастворимые в воде и эфире вещества после их высушивания и взвешивания растворяются в 20 см<sup>3</sup> 0,1—п раствора NaOH, после чего избыток NaOH оттитровывается обратно 0,1—п НСl с фенолфталеином до первого исчезновения розовой окраски. Таким путем мы определим количество щелочи, связанной с этими веществами.

2. Для определения щелочи, связанной с канифолью, спиртовый раствор мыла, оставшийся после определения неомыляемых, оттитровывается обратно 0,5—п НСl с фенолфталеином. Если определение неомыляемых почему-либо не производится, то с выделенными при анализе щелока смолистыми веществами далее поступают, как обычно при определении коэффициента омыления.

Количество свободной щелочи можно определить затем по формуле:

$$X = A - (K + M + D),$$

где: А — содержание щелочи в щелоке,  
К — количество щелочи, связанной с нерастворимыми в воде и эфире веществами,  
М — количество щелочи, связанное с канифолью,  
Д — количество щелочи, связанной с органическими, растворимыми в воде, кислотами.

## АНАЛИЗ ОТРАБОТАННОЙ ЩЕПЫ

**Определение общего остатка смолистых в щепе.** Навеска сырой щепы около 25 г помещается в патрон аппарата Сокслета и экстрагируется спиртом. Из экстракта отгоняют спирт, остаток раст-

<sup>1</sup> Количество свободной едкой щелочи может быть определено еще следующим образом по методу Кульгрена: 10 см<sup>3</sup> щелока помещают в колбу емкостью в 100 см<sup>3</sup> и разбавляют 50 см<sup>3</sup> воды. Раствор нагревают и затем осаждают 15 см<sup>3</sup> горячего, насыщенного на холоду раствора хлористого бария. Пробу оставляют стоять до охлаждения, затем разбавляют водой до метки и фильтруют. Определенное количество фильтрата титруют кислотой с применением фенолфталеина в качестве индикатора.



воряют в воде, подкисляют соляной кислотой до полного разложения мыла (кислая реакция) и экстрагируют выделившиеся смолистые вещества эфиром. После отгонки эфира из раствора остаток сушат при  $105^{\circ}$  до исчезновения запаха эфира и взвешивают.

Обессмоленная навеска щепы точно так же высушивается и взвешивается.

**Определение неотмытого мыла.** Для определения полноты промывки поступают следующим образом: навеску сырой отработанной щепы около 25 г помещают в колбу Эрленмейера на  $250\text{ см}^3$  и промывают три раза водой при кипячении по 30 мин. Каждый раз в колбу заливают по  $100\text{ см}^3$  воды.

Промывные воды соединяют вместе, быстро охлаждают, помещают в делительную воронку, подкисляют соляной кислотой и выделившиеся смолистые вещества экстрагируют эфиром. После отгонки эфира из экстракта остаток сушат 30 мин. при  $105^{\circ}$  и взвешивают (после охлаждения в эксикаторе).

## АНАЛИЗ КАНИФОЛЬНОГО МЫЛА

**Отбор пробы.** Поступившую в лабораторию банку с канифольным мылом распечатывают, накрывают часовым стеклом и ставят в водяную баню, которую затем нагревают до  $80^{\circ}$ . После прогрева банки при этой температуре в течение одного часа содержимое ее перемешивают до полной однородности и затем берут навески, необходимые для определения соответствующих констант.

**Определение влаги.** Навеску канифольного мыла около 10 г, взятую из доведенной до состояния однородности пробы канифольного мыла, помещают в колбу Эрленмейера емкостью в  $250\text{ см}^3$ , после чего заливают в нее  $100\text{ см}^3$  ксилола или скипидара и тщательно перемешивают содержимое колбы. Затем в колбу бросают несколько кусочков пемзы или неглазурованного фарфора и плотно присоединяют ее на корковой пробке к отводной трубке градуированного приемника Дина и Старка. К приемнику сверху присоединяется обратно поставленный холодильник. Нагрев колбы производится на песчаной бане с электрическим обогревом или на воронке Бабо. Перегонку прекращают, когда объем воды в приемнике перестанет увеличиваться. Отсчет объема воды производят после того, как верхний слой жидкости в приемнике станет совершенно прозрачным.

Процентное содержание воды в мыле находят по следующей формуле:

$$\text{процент воды} = \frac{100 \cdot v}{a},$$

где  $v$  — количество куб. см воды в приемнике,  
 $a$  — навеска канифольного мыла.

**Определение содержания канифоли.** Навеску канифольного мыла около 10 г, взятую из доведенной до состояния однородности пробы канифольного мыла, помещают в колбу Эрленмейера емкостью  $100\text{ см}^3$  и растворяют при легком нагревании в  $50\text{ см}^3$



дистиллированной воды, после чего раствор количественно переносят в делительную воронку емкостью в 40 см<sup>3</sup>.

Колбу споласкивают два раза дистиллированной водой, каждый раз по 25 см<sup>3</sup>, и присоединяют промывные воды к основному раствору в делительной воронке. После этого для полного разложения мыла в делительную воронку приливают 50 см<sup>3</sup> 0,5—п HCl (реакция должна быть кислая) и тщательно перемешивают раствор. Затем к содержимому в делительной воронке добавляют 50 см<sup>3</sup> этилового эфира, закрывают воронку пробкой и несколько раз энергичными встряхиваниями перемешивают содержимое делительной воронки до тех пор, пока все смолистые вещества не растворятся в эфире. Затем оставляют воронку в покое на полчаса. При этом содержимое воронки разделяется на три слоя: верхний — эфирный, содержащий все смолистые и остальные растворимые в эфире органические вещества; средний, содержащий нерастворимые в воде и эфире вещества (инкрусты), и нижний — водный, содержащий излишек свободной кислоты, все соли и растворимые в воде органические вещества.

Через полчаса водный слой спускают через взвешанный фильтр в мерную колбу на 250 см<sup>3</sup>. Оставшийся в делительной воронке эфирный слой и инкрусты промывают три раза дистиллированной водой, каждый раз по 25 см<sup>3</sup> (проверить на полноту промывки).

Промывные воды через фильтр присоединяют к основному водному раствору в мерной колбе и доводят объем раствора в колбе точно до метки, добавляя дистиллированной воды. Этот водный раствор используется затем для дальнейших определений.

К оставшемуся в делительной воронке эфирному раствору и инкрустам добавляют несколько зерен хлористого кальция для связывания оставшихся следов влаги и облегчения отделения эфирного раствора от инкрустов. Через полчаса эфирный раствор сливают через верхний край воронки в тарированную колбочку. Делительную воронку трижды ополаскивают эфиром порциями по 25 см<sup>3</sup>. Все эфирные вытяжки соединяют вместе, эфир из раствора отгоняют, оставшуюся в колбочке канифоль сушат при 105° и взвешивают.

**Определение нерастворимых в воде и эфире веществ (инкрустов).** К инкрустам, оставшимся в делительной воронке, добавляют 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и встряхивают смесь несколько раз до полного растворения хлорного кальция. Затем содержимое воронки фильтруют через взвешенный плотный фильтр. Оставшиеся на стенках воронки отдельные частицы инкрустов тщательно смывают водой на фильтр. Фильтр тщательно промывают водой от раствора хлористого кальция (проба на полноту промывки обязательна), высушивают при 105° и взвешивают.

Прибавка в весе фильтра даст вес инкрустов в навеске мыла.

**Определение общего количества щелочи.** 50 см<sup>3</sup> водного раствора, полученного при разложении мыла в определении содержания канифоли, титруют 0,1—п раствором NaOH в присутствии фенолфталеина.



Затем берут еще 50  $\text{см}^3$  того же водного раствора и выпаривают досуха в фарфоровой чашке на водяной бане. Сухой остаток осторожно нагревают на голом огне до полного обугливания органических веществ, избегая сильного перекаливания. Остаток после обугливания растворяют в дистиллированной воде и титруют в той же чашке 0,1—п раствором  $\text{AgNO}_3$ , пользуясь в качестве индикатора насыщенным на холоду раствором хромово-калиевой соли, одна-две капли которого добавляются к титруемому раствору.

Конец реакции определяется по появлению не исчезающего при взбалтывании краснобурого окрашивания осадка. Наконец, берут еще одну пробу раствора и титруют ее по методу Фольгарда следующим образом.

К 25  $\text{см}^3$  титруемого раствора добавляют 5  $\text{см}^3$  азотной кислоты (удельный вес 1,2) и затем 35  $\text{см}^3$  0,1—п раствора  $\text{AgNO}_3$ . После полного просветления, при встряхивании жидкости над осадком хлористое серебро отфильтровывают, промывают фильтр несколько раз водой и, прибавив к фильтрату 2  $\text{см}^3$  насыщенного на холоду раствора железо-аммониевых квасцов, оттитровывают обратно избыток  $\text{AgNO}_3$  с помощью 0,1—п раствора роданистого аммония до появления красного окрашивания.

Если мы обозначим;

V — количество  $\text{см}^3$  0,1—п раствора  $\text{HCl}$ , взятого для разложения мыла;

a — количество  $\text{см}^3$  0,1—п раствора  $\text{AgNO}_3$ , пошедшее на осаждение хлористого серебра при титровании 25  $\text{см}^3$  испытуемого раствора по Фольгарду;

b — количество  $\text{см}^3$  0,1—п раствора  $\text{AgNO}_3$ , пошедшее на осаждение хлористых солей при титровании раствора, полученного после выпаривания и обугливания сухого остатка от 50  $\text{см}^3$  испытуемого раствора;

C — навеска мыла;

A — процентное содержание всей щелочи в навеске мыла в пересчете на  $\text{NaOH}$ ;

d — количество  $\text{см}^3$  0,1—п раствора  $\text{NaOH}$ , пошедшее на титрование 50  $\text{см}^3$  испытуемого раствора с фенолфталеином;

D — содержание щелочи, связанной с органическими растворимыми в воде кислотами в проц. в пересчете на  $\text{NaOH}$ , то при вычислении анализов можно пользоваться следующими формулами:

Общее количество щелочи в процентах:

$$A = \frac{(5b - 10a + V) 0,4}{C}$$

Содержание хлористого натра в навеске мыла в процентах:

$$B = \frac{0,585(10a - V)}{C}$$



Содержание щелочи, связанной с органическими растворимыми в воде кислотами в пересчете на NaOH в процентах:

$$D = \frac{(5d - 10a + 5b) 0,4}{C}.$$

При отсутствии в лаборатории роданистого аммония определение хлористого натра производится в отдельной навеске мыла. При этом поступают следующим образом: навеску мыла около 5 г, помещают в фарфоровый тигль и осторожно высушивают на песчаной бане, после чего содержимое тигля осторожно обугливают, остаток растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, точно нейтрализуют азотной кислотой и титруют 0,1 раствором AgNO<sub>3</sub> в присутствии одной-двух капель насыщенного на холоду раствора хромово-калиевой соли до появления исчезающей при взбалтывании краснобурой окраски осадка.

**Определение скипидара в канифольном мыле и щелоках.** В колбу Эрлеймейера емкостью 250 см<sup>3</sup> помещают навеску мыла около 10 г, взятую из доведенной до состояния однородности пробы канифольного мыла, 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, несколько кусочков пемзы для облегчения кипения и кусочек парафина для устранения пенообразования.

Колбу закрывают пробкой, в которую вставлены трубка, отведенная к холодильнику, и капельная воронка. Колба нагревается до кипения на песчаной бане. Дистиллят собирается в бюретке на 10 см<sup>3</sup> с делениями в 0,1 см<sup>3</sup>.

Кипячение прекращают, когда из колбы отгонятся 100 см<sup>3</sup> воды. Объем отогнанного скипидара фиксируется отсчетами делений бюретки.

Процентное содержание скипидара определяется по формуле:

$$C = \frac{100 \cdot V \cdot d}{e},$$

где: e — навеска мыла,  
V — объем скипидара,  
d — вес скипидара.

Для определения скипидара в щелоке берется навеска щелока около 100 г. Вода в этом случае добавляется только по мере отгонки через капельную воронку.

---



Таблица I

Баланс щелочи при варке щепы с 1-проц. раствором при 100° в течение 6 часов

Статьи расхода	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1—п через:				Объем пробы щелока в см <sup>3</sup>	В проц. к общему содержанию щелочи			
	1 ч. 30 м.	3 ч.	4 ч. 30 м.	6 ч.		1,5 ч.	3 ч.	4,5 ч.	6 ч.
Связано с канифолью . . . . .	4,5	4,6	4,61	4,60	5	36,1	36,8	37,1	36,8
Связано с органическими кислотами, растворимыми в воде . . . . .	5,2	5,9	6,10	6,10	„	41,6	47,2	48,75	48,75
Связано с нерастворимыми в эфире .	1,35	1,25	1,45	1,55	„	10,8	10,0	11,60	12,40
Всего связано . . . . .	11,05	11,75	12,19	12,55		88,5	94,0	97,45	97,95
Свободной щелочи по разности . .	1,45	0,75	0,31	0,25		11,5	6,0	2,55	2,05
Всего щелочи в пробе . . . . .	12,5	12,5	12,5	12,5		100	12,5	12,5	12,5

Таблица II

Баланс щелочи при варке щепы с 2-проц. раствором при 100° в течение 6 часов

Статьи расхода	Объем пробы щелока в см <sup>3</sup>	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1—п через:				В проц. к общему содержанию щелочи			
		1,5 ч.	3 ч.	4,5 ч.	6 ч.	1,5 ч.	3 ч.	4,5 ч.	6 ч.
Связано с канифолью . . . . .	5	5,8	6,2	6,2	5,9	28,43	30,40	30,00	27,00
Связано с органическими кислотами, растворимыми в воде . . . . .	—	9,4	10,4	11,3	12,4	46,10	51,00	54,80	58,0
Связано с нерастворимыми в эфире .	0,8	0,8	1,0	1,3		3,92	3,92	4,86	6,75
Всего связано . . . . .	16,0	17,4	18,5	19,6		78,45	85,32	89,66	92,35
Свободной щелочи по разности . .	4,4	3,0	2,1	1,8		21,55	14,68	10,34	7,65
Всего щелочи в пробе . . . . .	20,4	20,4	20,6	21,4		100	100	100	100



Таблица III

Баланс щелочи при варке щепы с 3-проц. раствором при 100°  
в течение 6 часов

Статьи расхода	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1—п через:				В проц. к общему со- держанию щелочи				Объем про- бы щелока в см <sup>3</sup>
	1,5 ч.	3 ч.	4,5 ч.	6 ч.	1,5 ч.	3 ч.	4,5 ч.	6 ч.	
Связано с канифолью . . .	6,3	6,5	6,5	6,1	21,40	22,10	22,10	20,75	5
Связано с органическ. кис- лотами, растворимыми в воде	5,9	12,0	13,2	14,0	20,0	40,80	45,00	47,60	
Связано с нерастворимыми в эфире . . . . .	0,9	0,9	0,9	1,1	3,65	3,65	3,65	3,74	
Всего связано . . .	13,1	19,4	20,6	21,2	45,10	66,55	70,75	72,09	
Свободной щелочи по раз- ности . . . . .	16,3	10,0	8,80	8,6	55,90	33,45	29,25	27,91	
Всего щелочи. в пробе . .	29,4	29,4	29,4	29,4	100	100	100	100	

Таблица IV

Баланс щелочи при варке щепы с 3-проц. раствором при 100°  
в течение 2 часов

Статьи расхода	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1—п через:				В проц. к общему со- держанию щелочи			
	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.
Связано с канифолью .	4,48	5,44	5,00	5,92	—	38,70	36,15	5 см <sup>3</sup>
Связано с органическ. ки- слотами, растворимыми в воде . . . . .	5,8	8,0	9,4	9,90	—	56,70	60,20	
Связано с нерастворимы- ми в эфире . . . . .	0,65	0,65	0,75	0,60	—	4,60	3,65	
Всего связано . . .	10,93	14,09	15,75	16,42	—	100	100	
Свободной щелочи по разности . . . . .	16,47	13,51	12,45	11,58				
Всего щелочи в пробе . .	27,46	27,46	28,2	28,00				



Таблица V

Баланс щелочи при варке щепы с 2-проц. раствором при 100°  
в течение 2 часов

Статьи расхода	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1-н через:				В проц. к общему со- держанию щелочи				Объем пробы щелока в см <sup>3</sup>
	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	
Связано с канифолью .	4,36	5,12	5,36	5,36	—	—	—	35,30	5
Связано с органически- ми кислотами, раство- римыми в воде . . . .	6,0	8,00	8,90	9,20	—	—	—	60,60	
Связано с нерастворимы- ми в эфире . . . . .	0,6	0,65	0,70	0,70	—	—	—	4,10	
Всего связано . . .	10,96	13,77	14,96	15,26	—	—	—	100	
Свободной щелочи по разности . . . . .	9,64	6,83	5,84	5,14					
Всего щелочи в пробе . . . . .	20,6	20,6	20,8	20,4					

Таблица VI

Баланс щелочи при варке щепы с 2-проц. раствором при 50°  
в продолжение 2 часов

Статьи расхода	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1-н через:				В проц. к общему со- держанию щелочи				Объем пробы щелока в см <sup>3</sup>
	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	
Связано с канифолью .	3,84	4,32	4,52	4,6	—	—	—	47,9	5 <sup>1</sup>
Связано с органически- ми кислотами, раство- римыми в воде . . . .	4,2	4,2	4,3	4,4	—	—	—	45,8	
Связано с нерастворимы- ми в эфире . . . . .	0,7	0,7	0,6	0,6				6,3	
Всего связано . . .	8,74	9,22	9,44	9,6				100	
Свободной щелочи по разности . . . . .	10,26	9,78	9,48	8,80					
Всего щелочи в пробе . . . . .	19,0	19,0	18,9	18,4					

<sup>1</sup> На 5 см<sup>3</sup> раствора NaOH пошло 22,9 см<sup>3</sup> 0,1-н HCl.



Таблица VII

Баланс щелочи при варке щепы с 3-проц. раствором при 50°  
в течение 2 часов

Статьи расхода	Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1-п через:				В проц. к общему содержанию щелочи				Объем пробы щелока в см <sup>3</sup>
	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	30 м.	60 м.	90 м.	120 м.	
Связано с канифолью . . . . .	3,72	3,96	4,24	4,48	—	—	—	44,7	5
Связано с органическими кислотами, растворимыми в воде . . . . .	4,50	4,90	4,90	4,90	—	—	—	48,8	
Связано с нерастворимыми в эфире . . . . .	0,60	0,50	0,55	0,65				6,55	
Всего связано . . . . .	9,82	9,36	9,69	10,07					
Свободной щелочи по разности . . . . .	19,18	19,24	18,91	18,77					
Всего щелочи в пробе . . . . .	29,0	28,6	28,6	28,8					

Таблица VIII

Варка щепы под давлением 6 атм. в течение 2 часов

Количество щелочи в см <sup>3</sup> 0,1-п		
	2-проц. раствор.	3-проц. раствор
Связано с канифолью . . . . .	5,12	6,0
Связано с органическими кислотами, растворимыми в воде . . . . .	13,0	21,4
Связано с нерастворимыми в эфире . . . . .	1,0	0,5
Итого . . . . .	19,12	27,9
Свободной щелочи . . . . .	1,28	1,5
Итого . . . . .	20,40	29,4

Примечание. Щепы до варки содержала (в проц.):

Воды . . . . 15,34

Канифоли . . 17,3

Скипидара . . 0,88

Навеска щепы . . 80 г; раствора залито 360 см<sup>3</sup>.



Таблица IX  
Содержание безводной углекислой соды в растворах различной крепости

Градусы Б	Удельный вес	Проценты	Градусы Б	Удельный вес	Проценты
1	1,007	0,747	16	1,125	11,118
2	1,0141	1,482	17	1,1339	11,859
3	1,0203	2,223	18	1,1429	13,341
4	1,0286	2,594	20	1,1613	14,453
5	1,038	3,335	21	1,1707	15,196
6	1,0435	4,076	22	1,1803	15,936
7	1,0511	4,817	23	1,1901	16,677
8	1,0588	5,558	24	1,200	17,789
9	1,0667	5,929	25	1,2101	18,53
10	1,0746	6,67			
11	1,0827	7,782			
12	1,0909	8,153			
13	1,0992	8,894			
14	1,1077	9,635			
15	1,1162	10,376			

Таблица X  
Растворимость NaCl в воде

100 частей воды растворяют частей NaCl <sup>1</sup>			
0°	35,52	25°	36,13
5°	36,53	40°	36,64
9°	35,74	60°	37,25
14°	35,87	70°	37,88
		100°	39,61

Таблица XI  
Растворимость безводной Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в воде

100 частей воды растворяют частей NaCl			
0°	6,97	80°	45,9
5°	9,5	85°	45,7
10°	12,06	90°	45,6
15°	16,2	95°	45,4
20°	21,71	100°	45,1
25°	28,5		
30°	37,24		
32°	46,6		
32,5°	59,0		
38°	51,67		

<sup>1</sup> По Poggiole



# СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Предисловие . . . . .	2
I. Историческая справка . . . . .	3
II. Краткое описание работы действующих канифольно-мыльных заводов . . . . .	11
Илесецкий завод . . . . .	11
Канифольно-мыльные заводы Западносибирского края . . . . .	21
Ново-Белицкий завод . . . . .	22
Долгополянский завод . . . . .	29
III. Действие щелочей на составные части древесины . . . . .	31
IV. Исследование процесса выщелачивания осмола . . . . .	34
Продолжительность варки . . . . .	34
Баланс щелочи . . . . .	40
Применение принципа противотока при выщелачивании . . . . .	43
Отгонка скипидара . . . . .	47
V. Выделение мыла из щелоков . . . . .	49
Высолка мыла поваренной солью, едким натром, безводной углекислой содой и крепким раствором NaOH . . . . .	50
Отделение мыла от щелоков . . . . .	61
Органические вещества, выделяемые из отработанного щелока . . . . .	68
VI. Облагораживание канифольного мыла . . . . .	71
Осветление . . . . .	71
Сушка канифольного мыла по методу распыления . . . . .	72
VII. Контроль производства . . . . .	77
Анализ осмола . . . . .	77
Анализ щелоков . . . . .	78
Анализ отработанной щепы . . . . .	79
Анализ канифольного мыла . . . . .	80
Приложения. Таблицы . . . . .	84—88

Отв. редактор Э. Нордштрем. Редактор Е. Остроумов. Техред Ю. Барсукова.  
Выпускающий Б. Корнилов. Корректор М. Воронова

КОИЗ № 226. 5,5 п. л. × 46 000 зн. Формат 62 × 94/16. Сдана в набор 1/XII 1934 г.  
Подл. к печ. 19/III 1935 г. Уп. Главлита Б—2876. Зак. № 244. Тираж 3000 экз.

11-я тип. Мособлполиграфа, 2-я Рыбинская, 3.



Цена 1 р. 55 к.

# ВСЕСОЮЗНОЕ КООПЕРАТИВНОЕ ОБЪЕДИНЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО

# КОИЗ

АРГУТИНСКИЙ В. Н. Взрывная заготовка пиевого осмо-  
ла, 80 стр., 17 рис., ц. 1 р. 30 к.

АБРАМОВ Н. Г. и ФЕДОТОВ Н. Д. Дегтекуренное произ-  
водство, 96 стр., 35 рис., ц. 1 р. 60 к.

ГОРДОН С. А. (инж.) и АНДРЕЕВА Т. П. Сухоперегонные  
скипидары (к стандартизации очищенных сухопере-  
гонных скипидаров). Лесохимическая лаборатория  
Научно-экспериментального института промкоопе-  
рации. 76 стр., 1 рис., 6 табл., ц. 1 р. 25 к.

НОРДШТРЕМ Э. К. Сухая перегонка хвойных (смоло-ски-  
пидарное производство). 128 стр., 43 рис., ц. 2 р. 10 к.

УРБАН И. А. (инж.) Первичные лесохимические заводы  
и установки. Альбом чертежей с пояснительным  
текстом. 80 стр., 45 черт., ц. 2 р. 50 к.

ИВАНОВ Л. А. (проф.) Биологические основы использо-  
вания хвойных СССР в терпентинном производстве.  
180 стр., 19 рис., ц. 3 р.

К Н И Г И  
ВЫСЫЛАЮТСЯ  
НАЛОЖЕННЫМ  
ПЛАТЕЖОМ

## ЗАКАЗЫ НАПРАВЛЯТЬ:

1. Москва, Неглинный проезд, 23, КОИЗ.
2. Ленинград, Гостиный двор, б. Суревская линия, 127,  
отд. КОИЗа.

## В МОСКВЕ ПРОДАЖА ПРОИЗВОДИТСЯ:

- а) Киоск КОИЗа — Неглинный проезд, 23, 1-й этаж.
- б) Магазины МОГИЗа № 9 — Петровка, 5.